

Chem.
125.0

EIN NEUES GESETZ,

ANALOG

DEM GESETZ VON AVOGADRO

VON

J. A. GROSHANS.

DEUTSCH

VON

F. ROTH.



LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

1882.

28/82

Chem. 125 o

Groshans

C
EIN NEUES GESETZ,
ANALOG
DEM GESETZ VON AVOGADRO

VON
J. A. GROSHANS.

DEUTSCH
VON
F. R O T H.



LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.
1882.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorrede.

In meiner Jugend schien es mir wahrscheinlich, dass es in der Natur bis dahin noch unbekannte allgemeine Gesetze gäbe, wie die von Avogadro, Gay-Lussac, Mariotte und Dulong und Petit, und dass man bei Untersuchungen in dieser Richtung auf neue Entdeckungen hoffen dürfte.

Frühzeitig begann ich über die Versuche nachzudenken, die sich in so grosser Zahl in den Handbüchern der Chemie und anderswo finden, und mein Bestreben war, zu allgemeinen Schlüssen zu gelangen.

Bald durfte ich dem Glauben Raum geben, einem ähnlichen Gesetz wie die obengenannten auf der Spur zu sein und seitdem habe ich unaufhörlich diesem Gegenstand die Mussestunden gewidmet, welche mir meine gewohnte, auf anderen Gebieten (der juristischen Praxis u. s. w.) liegende Beschäftigung gestattete.

Von Zeit zu Zeit habe ich einige Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

Nunmehr alt geworden habe ich die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner Untersuchungen in einem kleinen Buche zusammenfassen wollen.

Rotterdam im December 1881.

Erstes Kapitel.

Mehrere specielle Fälle eines neuen allgemeinen Gesetzes.

Vergleicht man die Dichten (gemessen beim Siedepunkt) gewisser Gruppen $C_p H_q O_r$ miteinander, so kann man leicht feststellen, dass dieselben den Summen der Atome von C, H und O proportional sind.

Es seien zwei derartige Körper gegeben, mit den resp. Siedepunkten s und s' und den Dichten d_s und $d'_{s'}$ beim Siedepunkt und ferner sei

$$p + q + r = n,$$

so ergibt sich für diese Körper

$$\frac{d_s}{d'_{s'}} = \frac{n}{n'}.$$

Die folgende Tabelle enthält sechs Beispiele für diese Beziehung:

Tabelle I.

Beispiele	Namen der Körper	Formeln	d_s	n	Verhältniss der Dichten
1.	Bittermandelöl . .	C H O 7. 6. 1.	0,9070	14	14
	Benzoësäure . . .	7. 6. 2.	0,9790	15	15,11
2.	Toluol	7. 8. —	0,7694	15	15
	Benzoës. Methyl . .	8. 8. 2.	0,8979	18	17,51
	Saures salicyls. Methyl	8. 8. 3.	0,9667	19	18,85
3.	Aether	4. 10. 1.	0,6983	15	15
	Valeriansäure . . .	5. 10. 2.	0,7904	17	16,98
	Kohlens. Aethyl . .	5. 10. 3.	0,8395	18	18,03

Beispiele	Namen der Körper	Formeln	d_s	n	Verhältniss der Dichten
4.	Valeralaldehyd. . .	C H O 5. 10. 1.	0,7235	16	16
	Oxals. Aethyl . . .	6. 10. 4.	0,8821	20	19,42
5.	Xylol. :	8. 10. —	0,7446	18	18
	Benzoës. Aethyl . .	9. 10. 2.	0,8565	21	20,71
6.	Valerians. Aethyl .	7. 14. 2.	0,7363	23	23
	Bernsteins. Aethyl .	8. 14. 4.	0,8297	26	25,92

Die angedeuteten Uebereinstimmungen in dieser Tabelle sind wohl hinreichend zahlreich und genau, um daraus den allgemeinen Satz ableiten zu können:

Die Dichten der Körper $C_p H_q O_r$ im flüssigen Zustand sind den Zahlen n, n' proportional.

Nur muss man die Einschränkung machen, vorausgesetzt dass die Bedingungen für die mit einander verglichenen Körper dieselben sind. Diese Clausel ist übrigens auf alle Gesetze der Natur anwendbar. Doch soll dies etwa nicht heissen, dass die aufgestellte Beziehung zwischen den Dichten d_s und den Werthen von $n (= p + q + r)$ bei ungleichen Bedingungen überhaupt nicht existirt; nur würde die Ungleichheit der Bedingungen an der Wahrnehmung derselben hindern.

Diese Gleichheit der Bedingungen scheint somit für die Körper in der Tabelle vorhanden zu sein, welche sich in eine und dieselbe Kategorie gestellt finden; dieselben sind sämmtlich nach dem Princip solcher (empirischer) Formeln gewählt, die man vielleicht passend mit „Isoformeln“ bezeichnet; es sind dies Formeln, in denen die Zahlen p, q und r resp. gleich oder sehr wenig verschieden sind; bald differiren dieselben um ein oder mehrere Atome Sauerstoff, bald um ein oder mehrere Atome Kohlenstoff.

Das Princip der Isoformeln ist eine von den unbestimmten (oder besser elastischen) Ideen, die zuweilen fruchtbar werden können, wenn man einer neuen Wahrheit auf der Spur ist, welcher man einen gewissen Werth glaubt zuschreiben zu dürfen.

Die in der Tabelle erwähnten Dichten sind den Abhandlungen von Kopp (Annalen der Chemie und Pharmacie 1856)

entlehnt, mit Ausnahme des Toluols und Xylols, für welche die Daten von Hrn. Louguinine genommen sind.

Die Beziehung:

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

für flüssige Körper ist auch in gleicher Weise für Körper im dampfförmigen Zustand beim Siedepunkt vorhanden; es lässt sich dies für die Dämpfe noch leichter wie für die Flüssigkeiten nachweisen und sind die Uebereinstimmungen im Allgemeinen unvergleichlich genauer; die folgende Tabelle (Nr. II) zeigt dies für 15 Körper, unter denen man mehrere aus Tabelle I wiederfinden wird.

Die Tabelle II ist nach folgenden Erwägungen zusammengestellt worden:

Unter Zulassung des Avogadro'schen Gesetzes kann man die Dampfdichten zweier Körper bei 0,76 m und 0° durch die Formel

$$\frac{D}{D'} = \frac{a}{a'}$$

ausdrücken, wo D und D' die Dichten, a und a' die Molekulargewichte bezeichnen.

Mit Zuhülfenahme des Gesetzes von Gay-Lussac werden die Dichten beim Siedepunkt:

$$\frac{D_s}{D_{s'}} = \frac{a}{a'} \times \frac{273 + s'}{273 + s}$$

Nimmt man ausserdem für zwei Körper $C_p H_q O_r$ unter gleichen Bedingungen die Beziehung

$$\frac{D_s}{D_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

als gültig an, so findet sich durch Combination:

$$\frac{n}{n'} = \frac{a}{a'} \times \frac{273 + s'}{273 + s}$$

und hieraus:

$$\frac{n(273 + s')}{a} = \frac{n'(273 + s')}{a'} = \text{const.} = C.$$

Zur Berechnung der Constanten C kann man sich der Eigenschaften des Propionäthers $C_5 H_{10} O_2$ bedienen; man kann annehmen, dass dieser Körper bei 100° siedet (es ist dies der Mittelwerth der Beobachtungen); wir haben dann:

$$n = 17; \quad 273 + s = 373; \quad \text{und } a = 102$$

$$C = \frac{17 \times 373}{102} = 62,17.$$

Diese Constante ist dieselbe für alle Körper der Tabelle II.

Tabelle II.

		C	H	O	s beob.	a	n	Dichte n nach der Formel.
1	Aethylgas	4	10		—14	58	14	13,92
2	Aether	4	10	1	35	74	15	14,93
3	Aethylallyloxyd . . .	5	10	1	64	86	16	15,86
4	Propions. Aethyl . .	5	10	2	100	102	17	17,00
5	Kohlens. Aethyl . .	5	10	3	126	118	18	18,39
6	Allyloxyd	6	10	1	86	98	17	16,97
7	Wasserfreie Propions.	6	10	3	165	130	19	18,45
8	Oxals. Aethyl . . .	6	10	4	181	146	20	19,99
9	Milchsäureanhydrid .	6	10	5	200	162	21	21,29
10	Oxals. Allyloxyd . .	8	10	4	206	170	22	22,06
11	Toluol	7	8		108	92	15	15,01
12	Anisol	7	8	1	150	108	16	15,87
13	Pyroschleims. Aethyl.	7	8	3	209	140	18	18,06
14	Benzoës. Methyl . .	8	8	2	198	136	18	17,95
15	Salicyls. Methyl . .	8	8	3	223	152	19	19,04

Die unter n gegebenen Dichten sind nach der Formel

$$n = \frac{a}{273 + s} 62,17$$

berechnet worden, wo n der Dampfdichte D_s beobachtet bei s entspricht. Die Einheit ist $1/17$ der Dichte des Esters, $C_5 H_{10} O_2$ (für $s = 100^\circ$). Dabei sind die Gesetze von Avogadro und Gay-Lussac als streng gültig und für den Siedepunkt ist 100° angenommen worden.

Für die Körper im dampfförmigen Zustand giebt es ebenso wie für die flüssigen Körper zahlreiche Categorien; die Körper der Tabelle II bilden nur eine einzige Kategorie; weiter unten wird man noch andere finden.

Wenn auch die 15 Körper der Tabelle II einer und derselben Kategorie angehören, so kann man doch zwei verschiedene Gruppen unterscheiden; die erste derselben umfasst 10 Körper, jede mit 10 Atomen Wasserstoff; die fünf Körper der zweiten Gruppe enthalten je 8 Wasserstoffatome.

Tabelle I hat gezeigt, dass die gleich grosse Anzahl der Wasserstoffatome eine sehr günstige Bedingung ist, um die zwischen der Dichten beobachtete Beziehung festzustellen. Auch die Körper der Tabelle II sind nach dem Princip der Isoformeln gewählt worden.

Zweites Kapitel.

Schlüsse aus den im ersten Kapitel beobachteten Uebereinstimmungen.

Beim Hinblick auf die Uebereinstimmungen in Tabelle II, welche auf der vorausgesetzten Genauigkeit der Gesetze von Avogadro und Gay-Lussac beruhen, könnte man versucht sein zu den Ideen zurückzukehren, die man in Bezug auf die allgemeine Gültigkeit dieser Gesetze früher bis in die neueste Zeit hinein hegte; diese Ideen sind durch zahlreiche hinreichend constatirte Thatsachen erschüttert worden, welche Fälle nachweisen, in denen die genannten Gesetze ganz und gar zu versagen scheinen.

Man weiss, dass es heutzutage hervorragende Physiker giebt, welche offen aussprechen, dass diese beiden Gesetze nur mit grosser Vorsicht anzuwenden sind und dass die Atomgewichte und die multiplen Proportionen die einzige unerschütterliche Grundlage der Chemie bilden.

Wenn es in diesem Werk nöthig sein wird, der sogenannten anormalen Thatsachen Erwähnung zu thun, so werden dieselben als anscheinende Widersprüche gegen die genannten Gesetze bezeichnet werden.

Die Resultate der Tabellen I und II scheinen unvermeidlich zur Aufstellung eines neuen dem Avogadro'schen analogen Gesetzes hinzuführen; vielleicht würde es besser sein, nicht gerade das Wort Gesetz anzuwenden, das anmassend erscheinen könnte; doch ist dies eine gebräuchliche und nothwendige Bezeichnung, für welche sich schwer das richtige Aequivalent finden lässt; man braucht übrigens nicht sehr viel Werth darauf zu legen.

Dies Gesetz dürfte sich folgendermassen aussprechen lassen:
Bei den Siedepunkten sind die Dichten der Körper den resp. Summen ihrer Atome proportional.

Diesem Satze können noch die folgenden Erweiterungen zugefügt werden:

1) Für die Körper $C_p H_q O_r$ sind die Summen der Atome ausgedrückt durch die Gleichung:

$$p + q + r = n$$

und die Dichten verhalten sich somit wie die Zahlen n und n' .

2) Das Gesetz ist auf zwei Aggregatzustände, den flüssigen und den dampfförmigen, anwendbar;

3) und zwar nicht nur bei den Siedepunkten, sondern auch überhaupt bei correspondirenden Temperaturen.

Die Analogie zwischen dem Gesetz von Avogadro und diesem neuen scheint darin zu bestehen, dass beide Gesetze sich auf die Dichten der Körper im dampfförmigen Zustand beziehen; das eine, das Avogadro'sche, vergleicht diese Dichten bei gleichen Drucken und Temperaturen; alsdann sind die Dichten den Molekulargewichten proportional; das neue Gesetz vergleicht die Dichten bei gleichem Druck, aber bei verschiedenen Temperaturen, den sogenannten correspondirenden, wie dies die Siedepunkte sind und alsdann sind die Dichten den Atomsummen n , n' proportional.

Doch bestehen auch mehrere Verschiedenheiten zwischen den beiden Gesetzen:

1) Das Gesetz von Avogadro beschäftigt sich ausschliesslich mit den Dichten im dampfförmigen Zustand; das neue Gesetz aber ausserdem auch mit den Dichten im flüssigen Zustand.

2) Das neue Gesetz theilt die Körper in zahlreiche verschiedene Categorien ein, was bei dem Gesetz von Avogadro nicht der Fall zu sein scheint; wenigstens bildet die überwiegende Mehrzahl der bekannten Körper in Bezug auf das Gesetz von Avogadro eine einzige Kategorie, indessen erscheint es nicht unmöglich, dass später mehrere Categorien zugelassen werden können. Bekanntlich treten die Categorien ebenfalls bei einem anderen Gesetz auf, das auch in gewisser Weise einen analogen Charakter hat, es ist dies das Gesetz der specifischen Wärmen, bekannt unter dem Namen des Gesetzes von Dulong und Petit (erweitert durch Neumann). Die in Tabelle I und II enthaltenen Beobachtungen

geben nur einige specielle Fälle des neuen Gesetzes wieder; weiter unten wird man noch mehrere finden; vielleicht lassen sich später alle speciellen Fälle in der Weise vereinigen, dass man ein allgemeines, alle umfassendes Gesetz daraus ableitet.

Das neue Gesetz beruht, soweit es sich auf die Eigenthümlichkeiten der Körper im dampfförmigen Zustand bezieht, auf der vorausgesetzten Genauigkeit der Gesetze von Avogadro und Gay-Lussac. Von den Fällen, in welchen diese Gesetze nicht mehr anwendbar sind, nehme ich als Beispiel die anormale Dichte der Essigsäure $C_2H_4O_2$ und den anormalen Ausdehnungscoefficienten der schwefligen Säure SO_2 . Das neue Gesetz erleidet damit analoge anscheinende Widersprüche, was man hätte voraussehen können. Ebenso ist es bei den Gasen, die dem Mariotteschen Gesetz nicht mehr folgen, wie die Kohlensäure CO_2 , Sauerstoff O_2 und andere.

Es wäre möglich, dass alle anscheinenden Widersprüche die Wirkung einer alleinigen Ursache, einzig in ihrer Art wären; diese Widersprüche beziehen sich alle auf gewisse Aenderungen, welche in Beziehung auf diese Gesetze in den Dichten der Körper im gasförmigen Zustande anormal erscheinen.

Es beschäftigen sich nämlich alle diese Gesetze mit den Dichten unter verschiedenen Bedingungen:

1) bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Gesetz des Avogadro;

2) bei gleichem Druck und verschiedener Temperatur. Gesetz von Gay-Lussac;

3) bei ungleichem Druck und gleicher Temperatur. Gesetz von Mariotte;

4) bei gleichem Druck und correspondirender Temperatur. Neues Gesetz.

Uebrigens, wenn auch diese Widersprüche zuweilen ein Gefühl der Enttäuschung einflößen können, so nehmen sie doch (von einem anderen Gesichtspunkte aus) den Gesetzen, auf welche sie sich beziehen, Nichts von ihrer Wichtigkeit; mit anderen Worten, gerade diese Widersprüche scheinen eine bedeutungsvolle Zukunft zu haben; sie sind die bestimmten Anzeigen neuer, uns bis jetzt noch verborgener Wahrheiten, von denen man aber hoffen darf sie in vielleicht nicht ferner Zeit erfassen zu können; weiter unten

wird sich Gelegenheit bieten, wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Vorläufig lassen sich einige mehr oder weniger wichtige Folgerungen den in den Tabellen I und II aufgestellten Thatsachen entnehmen.

1) die moderne Bezeichnung $C = 12$, $O = 16$ wird bestätigt; diese Folgerung hatte mehr Werth zu Zeiten, in denen es mehrere Systeme der Bezeichnung gab, die sich gegenseitig den Vorrang streitig machten; heutzutage scheint dieselbe ihre Wichtigkeit verloren zu haben; vielleicht wird sie noch von Nutzen sein können, denn es ist ja bekannt, dass es jetzt noch Chemiker von hervorragender Bedeutung giebt, welche die moderne Bezeichnungsweise nicht angenommen haben und die z. B. die Formel des Glycerins $C_6H_8O_6$ schreiben anstatt $C_3H_8O_3$; mit der alten Bezeichnung würde man die Uebereinstimmungen der Tabelle I und II nicht erhalten können.

2) Eine zweite Folgerung betrifft die correspondirenden Temperaturen; da die Dampfdichten bei den Siedepunkten, s und s' , welche sich auf den Druck von 0,76 m beziehen, in dem Verhältniss $n:n'$ zu einander stehen, so müssen sie auch dasselbe Verhältniss bei Temperaturen t , t' beibehalten, welche einem höheren oder niedrigeren Druck entsprechen.

Man kann also mit Bestimmtheit die folgende Gleichung annehmen:

$$\frac{273 + t}{273 + t'} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

Rechnet man die Temperaturen von -273 an, so sind demnach alle correspondirenden Temperaturen proportional.

Nehmen wir an, ein Körper, dessen Siedepunkt man wissen will, werde zersetzt, sobald er über eine bestimmte Temperatur hinaus erwärmt wird. Man beobachtet seine Tension bei 0° oder bei einer beliebigen niedrigen Temperatur t , und bestimmt dann die Temperatur t' des Wassers, welche der bei t beobachteten Tension des andern Körpers entspricht, so erhält man den Siedepunkt s dieses Körpers durch die Formel:

$$s = -273 + \frac{273 + t}{273 + t'} \cdot 373 \quad (1)$$

Die folgenden Berechnungen sind nach den Untersuchungen von Regnault ausgeführt; man hat damit die Werthe von s , berechnet nach der Gleichung von Dalton,

$$s = t + (100 - t') \quad (2)$$

zusammengestellt.

Erstes Beispiel: Methylalkohol $C_1H_4O_1$; Beobachteter Siedepunkt $66^{\circ},78$ (Regnault).

Gemeinschaftliche Dampfspannung in mm	t^0 Methylalkohol	t' Wasser	Berechneter Siedepunkt	
			Formel (1)	Formel (2)
26,82	0^0	27,50	65,8	72,5
115,99	25	54,73	66,1	70,3
381,68	50	81,82	66,5	68,2
2405,15	100	135,74	67,3	64,3

Zweites Beispiel: Aethylalkohol $C_2H_6O_1$; Beobachteter Siedepunkt $78,26$ (Regnault).

Gemeinschaftliche Dampfspannung in mm	t^0 Aethylalkohol	t' Wasser	Berechneter Siedepunkt	
			Formel (1)	Formel (2)
12,70	0	15,00	80,5	85^0
219,90	50	68,65	79,6	81,3
1697,55	100	124,13	77,3	75,9

Drittes Beispiel: Chloroform $C_1H_1Cl_3$; Beobachteter Siedepunkt $60,16$ (Regnault).

Gemeinschaftliche Dampfspannung in mm	t Chloroform	t' Wasser	Berechneter Siedepunkt	
			Formel (1)	Formel (2)
160,47	20	61,63	53,6	58,4
535,05	50	90,26	58,7	59,7
2428,54	100	136,08	67,1	63,9

Viertes Beispiel: Methyläther $C_2H_6O_1$; Beobachteter
Siedepunkt — 23,65.

Gemein- schaftliche Dampfspannung in mm	t Methyläther	t' Wasser	Berechneter Siede- punkt	
			Formel (1)	Formel (2)
1077,67	— 15	110,06	— 21,78	— 25,06
1879,02	0	127,44	— 18,70	— 27,44

Eine dritte Folgerung könnte man die comparative Ausdehnung der flüssigen Körper nennen.

Hat man für zwei Flüssigkeiten die Beziehung

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

so wird dieselbe auch für correspondirende Temperaturen gültig sein; man kann dies durch die Gleichung

$$\frac{d_t}{d_{t'}} = \frac{n}{n'}$$

ausdrücken.

Die Verbindung der beiden Gleichungen führt zu:

$$\frac{d_s}{d_t} = \frac{d_{s'}}{d_{t'}}.$$

Allgemein: Alle Flüssigkeiten werden sich gleichförmig beim Uebergang von einer Temperatur t , entsprechend dem Druck p , zu einer Temperatur t' , entsprechend p' , ausdehnen müssen.

Allerdings entspricht dies Resultat den Beobachtungen nicht; was aber der Wirkung der Molekularkräfte zugeschrieben werden darf.

Doch kann die Ausdehnung von Körpern, deren empirische Formeln Isoformeln sind, nur wenig differiren und braucht dazu die Aehnlichkeit nicht einmal sehr gross zu sein, wie dies die folgende Tabelle zeigt. Man kann die Grösse $(273 + s)$ in 100 Theile oder Grade theilen; nimmt man für die verschiedenen Körper $\frac{99}{100}$, $\frac{98}{100}$, $\frac{97}{100}$ von $(273 + s)$ so sind die daraus resultirenden Temperaturen correspondirende.

In der folgenden Tabelle sind die Siedepunkte s wiedergegeben, berechnet nach bestimmten weiter unten anzugebenden

Formeln; diese berechneten Siedepunkte weichen von den beobachteten wenig ab.

Diese Tabelle enthält, gestützt auf die Untersuchungen von H. Kopp, die Contraction einiger Flüssigkeiten; man sieht, dass dieselbe fast gleichförmig ist.

Tabelle III.

Contraction einiger Flüssigkeiten, von s bis $t = -273 + \frac{90}{100}$,
 $\frac{80}{100}$, $\frac{70}{100}$ ($273 + s$). (Volumen bei $s = 1$.)

	C	H	O	Berechneter Siedepunkt	$\frac{90}{100}$	$\frac{80}{100}$	$\frac{70}{100}$
Valerians. Aethyl .	7	14	2	142,7	0,941	0,893	0,851
Kohlens. Aethyl .	5	10	3	134,5	0,943	0,894	0,852
Benzoës. Amyl . .	12	16	2	260,8	0,943	0,892	0,848
Butters. Aethyl . .	6	12	2	122,0	0,943	0,895	0,853
Cumol	10	12	1	233,0	0,944	0,897	0,856

Drittes Kapitel.

Molekularvolume von Körpern in zwei Aggregatzuständen, dem flüssigen und dampfförmigen; einfache Beziehung, welche zuweilen zwischen diesen beiden Arten von Volumen existirt; reducirtes Volumen.

Man hat Molekular- (oder specifisches) Volumen den Werth

$$v_s = \frac{a}{d_s}$$

genannt, wo v_s das Volumen bei s , a das Molekulargewicht, d_s die Dichte bei s bezeichnet. Für die Körper im dampfförmigen Zustand bei den Siedepunkten s und s' werden offenbar die Volume V_s und $V_{s'}$ gemessen durch die um 273 vermehrten Siedepunkte; man hat für zwei Körper:

$$\frac{V_s}{V_{s'}} = \frac{273 + s}{273 + s'}.$$

Denn nach den Gesetzen von Avogadro und Gay-Lussac werden die Volume bei 0,76 m Druck und 0° als gleich betrachtet.

Die Siedepunkte drücken somit gleichzeitig zwei Wirkungen der Wärme aus, welche zwei verschiedenen Ideen entsprechen; einerseits sind dies Wärmegrade, Temperaturen; andererseits Volume, Theile des Raumes.

Zuweilen, in gewissen bestimmten Fällen, ist eine einfache Beziehung zwischen den Flüssigkeitsvolumen v_s und $v_{s'}$ und den Dampfvolume V_s und $V_{s'}$, d. h. zwischen v_s , $v_{s'}$ und $(273 + s)$, $(273 + s')$ vorhanden und zwar die folgende:

„Die Flüssigkeitsvolumen sind den Dampfvolumen proportional.“

Es lässt sich dies durch die Formel

$$\frac{v_s}{v_{s'}} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

ausdrücken.

Man würde somit haben:

$$\frac{v_s}{273 + s} = \frac{v_{s'}}{273 + s'} = \text{const.}$$

Doch scheint es vortheilhafter zu sein die Constante für die Formel

$$v_s \frac{273}{273 + s} = v_{s'} \frac{273}{273 + s'} = \text{const.}$$

zu berechnen.

Diese letzte Constante könnte man das „reducirte Volumen“ eines Körpers nennen; d. h. gewissermassen das Molekularvolumen eines Körpers, reducirt (fingirter Weise) auf Null; man kann es auch als das Molekularvolumen eines Körpers derselben Art mit dem Siedepunkt 0° betrachten.

Die folgende Tabelle enthält die reducirten Volume einiger Körper aus Tabelle I.

Tabelle IV.

	C	H	O	<i>a</i>	<i>d_s</i>	<i>v_s</i>	<i>s</i> beob.	Beobachter	Reducirtes Volumen
Toluol	7	8		92	0,7694	119,57	108	Noad	85,7
Benzoës. Methyl .	8	8	2	136	0,8979	151,46	199	Péligot	87,7
Salicyls. Methyl .	8	8	3	152	0,9667	157,23	223	Kopp	86,5
Aether	4	10	1	74	0,6983	105,97	35		93,9
Kohlens. Aethyl .	5	10	3	118	0,8395	140,56	126	Clermont	96,2
Valerians. Aethyl	7	14	2	130	0,7363	176,53	143	Linne- mann	115,8
Bernsteins. Aethyl	8	14	4	174	0,8297	209,71	217	Kopp	116,8

Zwei Körper, welche einmal in ein und dieselbe Categorie der Tabelle I (oder einer andren analogen Tabelle) gebracht werden können und zum andern sich unter den Körpern der

Tabelle II befinden (oder in einer anderen analogen Tabelle), haben nothwendig dasselbe reducirte Volumen; wie dies aus Tabelle IV ersichtlich ist.

In dieser Tabelle sind ausserdem noch, als mit denselben reducirten Volumen behaftet, $C_7H_{14}O_2$ und $C_8H_{14}O_4$ zusammengestellt; diese beiden Körper stehen in einer und derselben Kategorie der Tabelle I, sie konnten nicht in Tabelle II gebracht werden, aber sie würden in einer analogen Tabelle ihren Platz finden; es genügte nur die Constante 62,17 zu ändern, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Hat man nämlich für beide Körper in Tabelle I die Beziehung

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

aufgestellt, so kann man daraus folgern, dass, da sie dasselbe reducirte Volumen besitzen, die Dampfdichten D_s und $D_{s'}$ in demselben Verhältniss

$$\frac{D_s}{D_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

stehen werden.

Das reducirte Volumen ist eine von den Beobachtungen der Dichten, die im ersten Kapitel und Tabelle I und II erwähnt werden, unabhängige Erscheinung; diese Beobachtungen haben nur dazu gedient, die Erscheinung selbst bemerkbar zu machen, welche ein gewisses Interesse an und für sich darbietet.

Wenn man zuerst auf die Erscheinung der reducirten gleichen Volume, wie dieselbe für (zuweilen) zahlreiche Körper mit empirischen Isoformeln, z. B. die beiden Gruppen von Tabelle II, besteht, aufmerksam geworden wäre, so hätte man zur Entdeckung des neuen Gesetzes geführt werden können.

Die reducirten Volume stellen in gewisser Weise eine Erweiterung des Gesetzes von Avogadro dar für flüssige Körper; immerhin aber mit dem principiellen Unterschied in Bezug auf die zahlreichen, resp. verschiedenen Categorien.

Nimmt man zwei Körper mit demselben reducirten Volumen an und beide mit demselben oder nahe demselben Siedepunkt, so hätte man für beide ähnliche Körper bei 0° oder bei irgend einer andern Temperatur t für die Dichten im flüssigen Zustand die Beziehung:

$$\frac{d}{d'} = \frac{a}{a'}$$

und dies ist der Ausdruck des Gesetzes von Avogadro für die Körper im dampfförmigen Zustand.

Die beiden folgenden Körper befinden sich beinahe in diesem Falle:

1) Oxaläther $C_6H_{10}O_4$, Siedepunkt 180° (Mitscherlich) Molekulargewicht 146; $d_{18} = 1,0815$ (H. Kopp).

2) Ein bekanntes Zinnäthyl, C_3H_9JSn ; Siedepunkt 170° (Ladenburg), 189° (Cahours), Mittel 180° , Molekulargewicht 290, $d_{18} = 2,155$ (Cahours).

Diese beiden Körper geben:

$$\frac{d_{18}}{d'_{18}} = \frac{2,155}{1,0815} = 1,992$$

$$\frac{a}{a'} = \frac{290}{146} = 1,986.$$

Man kann diese beiden Körper als solche betrachten, welche empirische Isoformeln besitzen; jeder hat 10 Atome Wasserstoff; die Beobachtung lehrt, wie weiter unten noch besprochen werden wird, dass ein Atom J von verschiedenen Gesichtspunkten aus mit einem Atom H gleichgestellt werden kann.

Noch eine andere Bemerkung betreffs der gleichen reducirten Volume.

Bekanntlich erhält man die Anzahl der Liter Dampf bei 0,76 m und bei s° , welche von einem Liter Flüssigkeit von s° , mit der Dichte d_s und dem Flüssigkeitsvolumen v_s , geliefert werden durch die Gleichung:

$$li = \frac{22327}{v_s} \times \frac{273 + s}{273}.$$

Hier bedeutet li die Anzahl Liter Dampf; 22327 ist der Werth von:

$$\frac{2000 \text{ (ccm)}}{0,089578}$$

und 0,089578 ist das Gewicht von einem Liter Wasserstoff bei 0° und 0,76 m in Grammen.

Für Körper mit gleichen reducirten Volumen, z. B.

C	H	O
7	8	
8	8	2
8	8	3

für welche man hat:

$$v_s = 86 \frac{273 + s}{273}$$

kann man Zähler und Nenner des Bruches

$$\frac{22327}{v_s} \times \frac{273 + s}{273} \text{ durch } \frac{273 + s}{273} \text{ theilen}$$

und wird dann der Werth dieses Bruches:

$$li = \frac{22327}{vr}.$$

Nimmt man $vr = 86$, so wird die Anzahl der Liter ungefähr 260.

Somit würde ein Liter Flüssigkeit dieser drei Körper, genommen bei s, s', s'' , 260 Liter Dampf für jeden Körper liefern.

Offenbar reiht sich diese Erscheinung den Beobachtungen an, welche für die Theorie der Wärme von Interesse sind.

Beispielsweise kann man annehmen, dass die Wärmemengen, welche zur Ueberführung eines Liters Flüssigkeit in Dampf bei s nöthig sind, für jeden der drei betreffenden Körper dieselbe Grösse haben.

Damit wird eine schon früher ausgesprochene Hypothese in neuer Form dargestellt:

„Die Verdampfungswärmen für die Gewichtseinheit sind den Dampfdichten umgekehrt proportional.“

Für diesen besonderen Fall sind die resp. Dampfdichten (ebenso wie die Dichten der resp. Flüssigkeiten) den Zahlen $(p + q + r) = n$ proportional.

Weiter folgt, wenn man an Stelle der Ueberführung in Dampf den drei Flüssigkeitslitern sehr kleine Wärmemengen zukommen lässt, wodurch nur die Temperatur s dieser Flüssigkeiten in gleicher Weise erhöht werden kann und zwar um:

$$\frac{273 + s}{100} \text{ oder } \frac{273 + s}{1000},$$

so wird das Volumen von einem jeden Liter um eine sehr kleine Grösse und zwar eine für alle Liter gleiche vermehrt werden.

Da die Wirkungen der mitgetheilten Wärme (die Ausdehnung) für jedes Liter dieselben sind, so wird man hypothetisch (was übrigens durch die Beobachtung sich verificiren lässt) annehmen können:

„Die specifischen Wärmen sind bei gleichen (Flüssigkeits-) Volumen bei s, s', s'' für diese drei Körper gleich.“

Aus dieser Hypothese lässt sich das Gesetz von Dulong und Petit (erweitert durch Neumann) für diesen Spezialfall leicht ableiten.

Für gleiche Volume hat man:

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

und ausserdem: $\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n}$.

Bezeichnet man nun mit c, c' die specifischen Wärmen für die Gewichtseinheit und die Temperatureinheit (ein Centigrad) so erhält man:

$$\frac{c}{c'} = \frac{n'}{n} \times \frac{n}{n'} \times \frac{a'}{a}$$

woraus:

$$c a = c' a'.$$

Diese Ableitung ist in gewissem Sinne ein mathematischer Beweis für das bekannte Gesetz:

„Die specifischen Molekular (Atom-) wärmen sind für Körper mit ähnlichen Formeln gleich.“

Wahrscheinlich wird man dem Satze zufügen müssen: „Die specifischen Wärmen sind beim Siedepunkt oder bei correspondirenden Temperaturen vergleichbar.“

Uebrigens wird man weiter unten sehen, dass die Isoformeln im weiteren Sinne auch die jetzigen „ähnlichen“ Formeln der Chemie, z. B. KCl, KBr, KJ umfassen.

Kopp hat durch die Beobachtung nachgewiesen, dass die beiden isomeren Verbindungen $C_4H_8O_2$, von denen die eine, Essigsäureäther, bei 75° , die andere, Buttersäure, bei 157° siedet, dieselbe specifische Wärme haben.

Nimmt man gleiche Volume (Liter) dieser beiden Körper, so wird die Anzahl der Dampf-liter den Siedepunkten proportional sein und da man ausserdem $d_s = d_{s'}$ hat, so ergibt sich für einen Centigrad:

$$\frac{c a}{c' a'} = \frac{273 + s}{273 + s'} \times \frac{273 + s'}{273 + s} = 1$$

oder:

$$c a = c' a'.$$

Somit sind die specifischen Wärmen zweier isomeren Verbindungen gleich, so verschieden auch ihre resp. Siedepunkte sein mögen.

Viertes Kapitel.

Einfache Beziehungen zwischen den verschiedenen Categorien flüssiger Körper.

Aus Tabelle I folgt, dass die Dichten den Zahlen n , n' proportional sind, wenn die betreffenden Verbindungen Isoformeln haben.

Um die einfachen Beziehungen zwischen den verschiedenen Categorien dieser Tabelle besser übersehen zu können, wird es gut sein, die physikalischen Eigenschaften der Ester $C_nH_{2n}O_2$ mit einander zu vergleichen, welche von vielen bedeutenden Physikern, besonders von H. Kopp, festgestellt sind.

Jeder Körper dieser Reihe (mit Ausnahme des ersten bekannten Gliedes, des ameisensauren Methyläthers, $C_2H_4O_2$) ist bekanntlich der Ausgangspunkt mehrerer isomerer Verbindungen, die in ähnlicher Weise wieder Ester sind; und aus den Untersuchungen von H. Kopp folgt das überaus wichtige Resultat, dass die verschiedenen Ester von derselben empirischen Formel identische physikalische Eigenschaften besitzen. Man kann annehmen, dass alle isomeren Ester mit derselben empirischen Formel denselben Siedepunkt und dasselbe Molekularvolumen v_s besitzen; und zwar unbeschadet der grösseren oder geringeren Abweichungen, die in Bezug hierauf von verschiedenen Beobachtern oder von demselben Beobachter zu verschiedenen Zeiten beobachtet worden sind, welche man wohl unbekannten Ursachen, zu denen die Wirkung der molekularen Kräfte zu rechnen ist, zuschreiben darf.

Für jede empirische Formel eines Esters $C_nH_{2n}O_2$ giebt es eine isomere Fettsäure; die Siedepunkte dieser Fettsäuren weichen von denen der isomeren Ester beträchtlich ab.

Die Volume im dampfförmigen Zustand V_s , V_s' sind demnach für eine Fettsäure und einen Ester sehr verschieden, wenn die beiden Körper isomer sind; aber die Flüssigkeitsvolumen v_s , v_s' sind dem gegenüber gleich; diese wichtige Wahrheit verdanken wir ebenfalls H. Kopp. Diese Gleichheit der Flüssigkeitsvolumen zweier beliebiger isomerer Verbindungen scheint eine allgemeine Thatsache zu sein; indessen findet bekanntlich auch die entgegengesetzte Ansicht ihre Vertreter unter hervorragenden Physikern und ist die letztere eben auch die Ansicht von Kopp.

Da jedoch die Flüssigkeitsvolumen v_s , v_s' nach Kopp für einen Ester $C_nH_{2n}O_2$ und eine isomere Säure gleich sind, so darf man wohl für das Volumen eines beliebigen Esters dasjenige der isomeren Säure substituieren, sofern man dies vortheilhaft findet; und bei Beobachtungen über die Volume v_s (oder vielmehr die Dichte d_s) dieser Ester, $C_nH_{2n}O_2$, kann man der Lücke, welche diese Reihe zu Anfang zeigt, nachhelfen; denn die Reihe dieser Ester fängt mit dem Ester $C_2H_4O_2$, die Reihe der Fettsäuren mit der Ameisensäure $C_1H_2O_2$ an; man kann also unter der Voraussetzung, dass der correspondirende Ester, sofern er überhaupt existirt, was unbestimmt ist, dieselbe Dichte hat, eben die Dichte d_s der Säure dafür annehmen; übrigens ist kein Grund vorhanden, sich mit der möglichen Existenz dieses Esters zu beschäftigen, da die Ameisensäure ein genaues Aequivalent dafür bietet.

Die folgende Tabelle enthält die durch die Beobachtung gefundenen Dichten verschiedener Körper, Ester oder Säuren, $C_nH_{2n}O_2$; für das Molekularvolumen ist das Mittel aus den Daten der verschiedenen Beobachtungen genommen; die Untersuchungen derselben sind von H. Kopp zusammengestellt und sind für die Volume stets die Mittelwerthe von einer grossen Zahl von Beobachtungen (7, 8 oder 9) genommen; für die Verbindung $C_1H_2O_2$ ist das Volumen der Mittelwerth aus zwei Beobachtungen; die Dichte ist nach der Formel

$$d_s = \frac{a}{v_s}$$

berechnet.

Tabelle V.

C	H	O	v_s	a	d_s	n
1	2	2	41,35	46	1,1124	5
2	4	2	63,56	60	0,9440	8
3	6	2	85,15	74	0,8691	11
4	8	2	108,29	88	0,8126	14
5	10	2	129,00	102	0,7906	17
6	12	2	149,38	116	0,7765	20

Geht man von der Verbindung $C_1H_2O_2$ aus, so nehmen die Werthe d_s ab; dieselben sind den Zahlen n proportional, die ihrerseits um 3 für jeden Körper der Reihe nach zunehmen.

Es müssen also die Werthe für d_s ausser den Factoren n noch andere unbekannte enthalten, durch deren Einfluss die Abnahme anstatt einer Zunahme, welche beim alleinigen Vorhandensein des Factoren n nothwendig sein müsste, verursacht wird. Zur Auffindung dieser unbekannten Factoren könnte man zunächst die Werthe d_s durch n dividiren.

Doch wird es bequemer sein, anstatt des Bruches

$$\frac{d_s}{n}$$

den reciproken Werth

$$\frac{n}{d_s}$$

zu nehmen, was auf dasselbe hinauskommt.

Wir bezeichnen nun diesen Bruch n/d_s mit k und wird diese Bezeichnung weiter unten in den Betrachtungen über die Dichten der Körper im flüssigen Zustande angewandt werden.

In der folgenden Tabelle finden sich die Werthe

$$k = \frac{n}{d_s}$$

für die Körper der Tabelle V.

Oft ist es nöthig den Bruch k für andere Temperaturen als die Siedepunkte s zu berechnen, z. B. für 0° oder allgemein für t° ; man unterscheidet am besten diese Werthe von k durch die Bezeichnungen k_0 , k_t , k_s ; in der Tabelle steht k_s correspondirend d_s .

Tabelle VI.

C	H	O	d_s	n	$k_s = \frac{n}{d_s}$
1	2	2	1,1124	5	4,49
2	4	2	0,9440	8	8,47
3	6	2	0,8691	11	12,66
4	8	2	0,8126	14	17,19
5	10	2	0,7906	17	21,50
6	12	2	0,7765	20	25,75

Die Werthe für k_s in Tabelle VI scheinen im Verhältniss der natürlichen Zahlen 1, 2, 3, 4 u. s. w. zu stehen.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von k_s aus Tabelle VI getheilt resp. durch die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 und 6. Vorkommenden Falls werden diese Zahlen durch m, m' bezeichnet werden. Man findet also in der Tabelle den Bruch:

$$\frac{k_s}{m} = \text{Const.}$$

Tabelle VII.

C	H	O	k_s	$\frac{k_s}{m}$
1	2	2	4,49	4,49
2	4	2	8,47	4,23
3	6	2	12,66	4,22
4	8	2	17,19	4,30
5	10	2	21,50	4,30
6	12	2	25,75	4,29

Wie ersichtlich sind die Werthe für k_s/m fast gleich.

Daraus folgt also, dass die Dichten d_s der Verbindungen $C_n H_{2n} O_2$ (Ester oder Säuren) in der folgenden Beziehung zu einander stehen.

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}$$

oder:

$$\frac{m \cdot d_s}{m' \cdot d_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

Ein Bild dieser Uebereinstimmungen giebt die folgende Tabelle.

Tabelle VIII.

C	H	O	d_s	m	Producte $m \cdot d_s$	n	Verhältniss der Producte $m \cdot d_s$
1	2	2	1,1124	1	1,1124	5	4,78
2	4	2	0,9440	2	1,8880	8	8,12
3	6	2	0,8691	3	2,6073	11	11,21
4	8	2	0,8126	4	3,2504	14	13,98
5	10	2	0,7906	5	3,9535	17	17,—
6	12	2	0,7765	6	4,6590	20	20,03

Für die Verbindungen $C_n H_{2n} O_2$ scheinen die Uebereinstimmungen vollständig genau zu sein; und weiter giebt es genügende Gründe, um das Gesetz

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}$$

im Allgemeinen auf alle flüssigen Körper auszudehnen.

Diese Gründe sind:

1) Das Gesetz scheint sich allen Körpern $C_p H_q O_r$, deren physikalische Eigenschaften Kopp, Pierre und andere beobachtet haben, anzupassen; man kann dazu Tabelle IX zu Rathe ziehen; aus derselben folgt in der That, dass die Constante

$$\frac{k_s}{m} = \text{Const.}$$

nicht für alle Körper genau denselben Werth hat, aber einmal können die Verschiedenheiten der Wirkung von Molekularkräften oder anderen noch unbekannten Ursachen zugeschrieben werden und dann sind die Constanten

$$\frac{k_s}{m} = \text{Const.}$$

ungefähr gleich für Körper mit gleichen Werthen von m und m' ; und der Unterschied ist sehr gering, wenn die empirischen Formeln sehr ähnlich oder Isoformeln sind.

2) Die Zahlen $m = 1, 2, 3$ u. s. w. finden sich unter den Eigenthümlichkeiten der Körper $C_p H_q O_r$ im dampfförmigen Zustande wieder und zwar mit jeder wünschenswerthen Genauigkeit.

3) Die Gleichung

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}$$

ist anwendbar auf die Dichten verdünnter, wässriger Lösungen; es lässt sich dies leicht mit der nöthigen wissenschaftlichen Strenge nachweisen. Kapitel 8 wird die Dichten von Lösungen behandeln.

Die Zahlen $m = 1, 2, 3, 4$ u. s. w. kann man als die Anzeichen für die Ordnung der Körper in der homologen Reihe, zu welcher sie gehören, betrachten.

Der Gedanke, die Ordnung der Körper in ihren respectiven homologen Reihen durch präzise Zahlen zu bestimmen, ist ungewohnt, indessen wird er von Nutzen sein können, wenn man mit Recht annehmen darf, dass die Körper von derselben Ordnungszahl m in den verschiedenen Reihen gleiche oder analoge Eigenschaften haben. Unter Bezugnahme auf die Uebereinstimmungen der Tabelle I bemerkt man, dass eine der Bedingungen welche für zwei Körper gleich sein müssen, damit man sie in eine und dieselbe Kategorie stellen kann, die ist, dass die beiden Körper dieselbe Ordnungszahl m haben; dieser Umstand wird in der Tabelle I durch die Gleichheit der Zahlen q der Wasserstoffatome angezeigt.

Was die anderen Bedingungen anbetrifft, welche gleich sein müssen, damit die Dichten $d_s, d_{s'}$, beider Körper von derselben Ordnungszahl m in ihrer resp. Reihe genau den Zahlen n, n' proportional sind, so können diese nur von der Wirkung der noch unbekannten Molekularkräfte abhängen; wie man denn auch annehmen darf, dass die Wirkungen der molekularen Ursachen für zwei Körper mit ziemlich ähnlichen empirischen Formeln (d. h. Isoformeln) ungefähr gleich sein werden und wird dieses gerade so sein, als wenn diese Wirkungen für Paare von dergleichen Körpern überhaupt zu existiren aufhörten.

Die ersten und zweiten Verbindungen der bekannten homologen Reihen fehlen fast immer; im Allgemeinen sind dies Gase.

Um die Ordnungszahlen m von Körpern in ihrer resp. Reihe zu bestimmen, kann man nur nach Analogieschlüssen verfahren und ist daher Täuschungen ausgesetzt.

Für jede chemische Verbindung (und man muss dabei auch an anorganische Verbindungen denken) wird die Bestimmung der Ordnungszahl m eine wichtige Frage, weil die physikalischen Eigenschaften von derselben abhängen.

Man könnte sich fragen, welche Ordnungszahl Körper, wie Wasser H_2O , Kohlensäure CO_2 , Kohlenoxyd CO einnehmen, weil diese Körper nicht als homologen Reihen angehörig betrachtet werden.

Vielleicht müsste man nicht immer die Idee einer Ordnungszahl m eines Körpers mit derjenigen einer homologen Reihe, der dieser Körper angehören soll, verbinden; ein solcher Körper könnte ja eine Ordnungszahl m haben, ohne ein Glied einer homologen Reihe zu bilden.

Die homologen Reihen würden demnach in Bezug auf die Zahlen m einen Specialfall bilden und man müsste eine andere Definition dieser Zahlen geben. Doch müsste man zu dem Ende weitere Fortschritte der Wissenschaft abwarten.

Die Ordnungszahl m scheint eine Function der Zusammensetzung der chemischen Verbindung zu sein.

Kehren wir zu den homologen Reihen zurück, so hat man wahrnehmen können, dass der Sauerstoff auf die Ordnungszahl der Körper keinen Einfluss zu haben scheint; so scheinen z. B. die folgende Körper alle dieselbe Ordnungszahl $= 5$ zu haben.

Aethylgas	$\text{C}_4 \text{H}_{10}$
Aether	$\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}_1$
Erythrit	$\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}_4$

Weiter scheinen ein oder zwei Atome Kohlenstoff mehr oder weniger ebenfalls keinen Einfluss auszuüben.

Doch dürfte es sicher sein, dass die Ordnungszahl um eine Einheit für jedes Paar Wasserstoffatome zunimmt, wie dies in den isomeren Reihen $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}_2$, Ester und Säuren, und ferner in einer grossen Zahl anderer Reihen hervortritt.

Es giebt eine ziemlich grosse Zahl homologer Reihen, für deren Glieder man die Beziehung

$$m = \frac{q}{2}$$

anwenden kann, wo q die Zahl der Wasserstoffatome bedeutet; nur erleidet diese Regel deshalb Ausnahmen, weil der erste Körper nicht immer Wasserstoff enthält; so scheint es, dass der erste Körper der Benzolreihe $\text{C}_n \text{H}_{2n-6}$ der Körper C_3 sein muss; bis jetzt existirt dieser Körper nicht, ebensowenig wie die ersten Verbindungen vieler anderer Reihen und man kann nicht wissen, ob

seine Existenz überhaupt möglich ist; die fünf Körper der Tabelle II, welche sämtlich acht Wasserstoffatome haben, können nur resp. als die fünften Körper ihrer Reihe betrachtet werden. Die folgende Tabelle ist der Tabelle I analog; sie enthält Körper, welche in zehn verschiedene Categorien eingetheilt sind. Der Bruch

$$\frac{d_s}{d'_{s'}} = \frac{n}{n'}$$

ist in derselben in anderer Weise ausgedrückt. Man kann diese Gleichung unter die Form bringen

$$\frac{n}{d_s} = \frac{n'}{d'_{s'}} = k_s$$

und es werden dann Körper, welche sich in einer und derselben Kategorie befinden für k_s , $k_{s'}$ fast gleiche Werthe haben.

Tabelle IX.

	Formel			d_s	n	k_s	$\frac{k_s}{m}$
	C	H	O				

$m = 1.$

Wasser		2	1	0,9588	3	3,13	3,13
Ameisensäure	1	2	2	1,1144	5	4,48	4,48

$m = 2.$

Methylalkohol	1	4	1	0,7588	6	7,91	3,95
Aldehyd	2	4	1	0,7614	7	9,19	4,60
Ameisens. Methyläther	2	4	2	0,8788	8	8,27	4,13

$m = 3.$

Aethylalkohol	2	6	1	0,7424	9	12,12	4,04
Propionsäure	3	6	2	0,8570	11	12,83	4,28
Ameisens. Aethyl	3	6	2	0,8788	11	12,52	4,17
Aceton	3	6	1	0,7579	10	13,20	4,40

	Formel			d_s	n	k_s	$\frac{k_s}{m}$
	C	H	O				

 $m = 4.$

Buttersäure	4	8	2	0,8265	14	16,94	4,23
Essigäther	4	8	2	0,8164	14	17,16	4,29
Benzoësäure	7	6	2	0,9790	15	15,32	3,83
Bittermandelöl	7	6	1	0,9070	14	15,44	3,86
Benzol	6	6		0,8030	12	14,94	3,74

 $m = 5.$

Toluol	7	8		0,7694	15	19,49	3,90
Benzoës. Methyloxyd . .	8	8	2	0,8979	18	20,05	4,01
Salicyls. Methyl . . .	8	8	3	0,9667	19	19,65	3,93
Aether	4	10	1	0,6983	15	21,48	4,29
Valeriansäure	5	10	2	0,7904	17	21,51	4,30
Propions. Aethyl . . .	5	10	2	0,8020	17	21,20	4,24
Saures kohlen. Aethyl .	5	10	3	0,8395	18	21,44	4,29
Valerianaldehyd . . .	5	10	1	0,7253	16	22,06	4,41
Oxalsaures Aethyl . .	6	10	4	0,8821	20	22,67	4,53

 $m = 6.$

Amylalkohol	5	12	1	0,7079	18	25,43	4,24
Valerians. Methyl. . .	6	12	2	0,7664	20	26,10	4,35
Benzoës. Aethyl . . .	9	10	2	0,8565	21	24,52	4,09
Xylol	8	10		0,7446	18	24,18	4,03

 $m = 7.$

Valerians. Aethyl . . .	7	14	2	0,7363	23	31,25	4,47
Bernsteins. Aethyl . .	8	14	4	0,8297	26	31,31	4,47
Cuminol	10	12	1	0,7851	23	29,30	4,19

 $m = 8.$

Cymol	10	14		0,7384	24	32,40	4,06
-----------------	----	----	--	--------	----	-------	------

	Formel			d_s	n	k_s	$\frac{k_s}{m}$
	C	H	O				

$m = 9.$

Benzoës. Amyl	12	16	2	0,7791	30	38,48	4,28
Butyl	8	18		0,6133	26	42,39	4,71

$m = 10.$

Valerians. Amyl	10	20	2	0,6922	32	46,23	4,62
---------------------------	----	----	---	--------	----	-------	------

Diese Tabelle giebt ein Resumé der Arbeiten von Kopp über die Dichte der Körper $C_p H_q O_r$; sie umfasst fast alle Körper dieser Art, deren Eigenschaften der genannte Physiker beobachtet hat.

Man sieht, dass die Werthe für k_s/m ohne vollständig gleich zu sein, doch im Allgemeinen sehr nahe an einander liegen.

Wenn man den für das Wasser gefundenen Werth = 3,13 ausnimmt, liegen die anderen Werthe zwischen 3,73 (Benzol) und 4,71 (Butyl).

Das Wasser $H_2 O$ gehört eigentlich nicht zu den Körpern $C_p H_q O_r$; es wäre besser seine Eigenschaften mit denen der Metalloxyde zu vergleichen.

Fünftes Kapitel.

Einige einfache Beziehungen zwischen den verschiedenen Categorien der Körper im dampfförmigen Zustande. Regelmässige Reihen.

Die Dichten der flüssigen Körper sind also den Zahlen n, n' direct und den Zahlen m, m' umgekehrt proportional.

Indessen um die Relation

$$\frac{k_s}{m} = \frac{k_{s'}}{m'} = \text{Const.}$$

beobachten zu können, darf zwischen den beiden empirischen Formeln keine sehr grosse Verschiedenheit herrschen.

Diese Regel scheint auf alle flüssige Körper im Allgemeinen anwendbar zu sein; sicher ist dies der Fall bei wässrigen Lösungen, wie im achten Kapitel gezeigt werden wird.

Was die Dichten der Körper im dampfförmigen Zustande anbetrifft, so wird man auf eine ebenso einfache Regelmässigkeit nicht rechnen können; der Umstand, dass die Siedepunkte von isomeren Verbindungen oft sehr verschieden sind, genügt schon, um die Unmöglichkeit einer ähnlichen Regelmässigkeit darzuthun.

Es lassen sich hier drei allgemeine verschiedene Fälle unterscheiden.

1) Regelmässiger Fall; dieser Fall giebt an einfacher Regelmässigkeit den Gesetzen für die Dichten der Flüssigkeiten nichts nach; er wird den Gegenstand dieses Kapitels bilden.

2) Unregelmässiger Fall; dieser Fall umfasst einige Specialfälle, von anscheinender Regelmässigkeit, ist seiner Natur nach aber von dem regelmässigen Fall verschieden; er wird im folgenden Kapitel abgehandelt werden.

3) Anormaler Fall. Dieser Fall umfasst anscheinende Widersprüche in Bezug auf das neue Gesetz; das neunte Kapitel wird demselben gewidmet sein.

Die Erscheinung der gleichen reducirten Volume beweist, dass zwischen den Dampfdichten einfache Beziehungen bestehen, einmal der Zahlen n , n' und m , m' und zum andern gewisser homologer Reihen.

Dies ist in der That der Fall, beispielsweise für die vier folgenden Reihen.

Die Ester $C_n H_{2n} O_2$.

Die Ester $C_n H_{2n-8} O_2$.

Benzol und seine Homologen $C_n H_{2n-6}$.

Die Aether $C_n H_{n+2} O$.

Man kann diese Reihen (und einige ähnliche) regelmässige Reihen nennen; sie bilden einen Specialfall des neuen Gesetzes (Dampfdichten).

Diese Reihen sind sehr zahlreich; alle Körper der Tabelle II können angesehen werden als die fünften Körper von ebensoviel verschiedenen regelmässigen Reihen.

Ein Unterschied von ganz besonderer Art existirt zwischen den Flüssigkeitsdichten d_s , $d_{s'}$ der Körper einer regelmässigen Reihe und den Dampfdichten D_s , $D_{s'}$ derselben; denn die Dichten d_s , $d_{s'}$ für die Körper derselben Reihe nehmen in dem Masse ab, wie die Zahlen m zunehmen; das Umgekehrte findet für die Dampfdichten statt, diese wachsen mit den Zahlen m .

Für die regelmässigen Reihen hängen die Dampfdichten nicht von den Zahlen m , m' direct, sondern von ihren Quadratwurzeln ab.

Für zwei Körper einer regelmässigen Reihe werden die Dampfdichten ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\frac{D_s}{D_{s'}} = \frac{n}{n'} \times \frac{\sqrt{m'}}{\sqrt{m}}$$

Hieraus:

$$\frac{D_s}{n} \sqrt{m} = \frac{D_{s'}}{n'} \sqrt{m'} = \text{Const.}$$

Für die Körper der Tabelle II hat man:

$$n = \frac{a}{273 + s} 62,17.$$

Da alle Körper dieser Tabelle die fünfte Ordnungszahl in ihrer resp. Reihe einnehmen, d. h. ihr $m = 5$ ist, so muss man

die Constante 62,17 als Product betrachten, welches die Quadratwurzel von 5 als Factor enthält und da

$$\frac{62,17}{\sqrt{5}} = 27,8$$

ist, so bildet die Zahl 27,8 eine neue auf alle beliebige Körper anwendbare Constante.

Man wird die Siedepunkte verschiedener Körper der regelmässigen Reihen mit grosser Genauigkeit berechnen können, durch die Formel

$$s = - 273 + \frac{a}{n} 27,8 \sqrt{m}$$

und die Dichte n durch die Formel

$$n = \frac{a}{273 + s} \cdot 27,8 \sqrt{m}$$

indem man mit $m = 1$ anfängt, also mit Anwendung auf die ersten (fingirten) Körper dieser Reihen.

Die folgende Tabelle giebt die Dichten n ($= D_s$) der Ester $C_n H_{2n} O_2$.

Tabelle X.

C	H	O	a	m	Beobachter Siedepunkt	Beobachter	n	Berechnete Werthe von n
1	2	2	46	1			5	
2	4	2	60	2	33	Kopp	8	7,71
3	6	2	74	3	53	Pierre	11	10,93
4	8	2	88	4	77	Linnemann	14	13,98
5	10	2	102	5	100	Puchot	17	17
6	12	2	116	6	122	Linnemann	20	19,99
7	14	2	130	7	143	Linnemann	23	22,99
8	16	2	144	8	162	Fehling	26	26,03
9	18	2	158	9			29	
10	20	2	172	10	200	Schorlemmer	32	31,97
11	22	2	186	11	217	Cahours	35	35,00
12	24	2	200	12			38	
13	26	2	214	13	250	Zincke	41	41,02
14	28	2	228	14	269	Zincke	44	43,82
15	30	2	242	15			47	
16	32	2	256	16	298	Zincke	50	49,86

Die überraschende Uebereinstimmung dieser Tabelle findet ihre Erklärung im Folgenden: Die von verschiedenen hervorragenden Physikern beobachteten Siedepunkte weichen zuweilen für die Ester $C_n H_{2n} O_2$ sehr von einander ab und zwar für dieselbe Formel, welche mehrere isomere Verbindungen darstellen kann, von denen man im Princip angenommen hat, dass sie alle denselben Siedepunkt besitzen. Ich habe nun unter den verschiedenen beobachteten Siedepunkten diejenigen ausgewählt, die bei der Berechnung der Werthe von n die besten Resultate gaben. Indessen rührten diese so gewählten Siedepunkte von nicht zu bezweifelnden Autoritäten her und schienen ausserdem die wahrscheinlichsten zu sein, wenn man auf die für die vorausgehenden oder nachfolgenden Verbindungen beobachteten Siedepunkte Rücksicht nahm.

Die reducirten Volume regelmässiger Reihen stehen unter einander in der folgenden Beziehung:

$$\frac{vr}{vr'} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{m'}}$$

und daraus:

$$\frac{vr}{\sqrt{m}} = \text{Const.}$$

Die folgende Tabelle giebt die reducirten Volume der Ester $C_n H_{2n} O_2$; die Constante hat nach dieser Tabelle den Werth 42,2.

Man sieht leicht ein, dass die Constante 42,2 aus den Constanten 273, 27,8 und k_s/m zusammengesetzt ist; wenn $k_s/m = 4,3$ genommen wird, so hat man:

$$\frac{273 \times 4,3}{27,8} = 42,2.$$

Tabelle XI.

Formeln			Berechnete Siedepunkte	v_s nach Kopp	vr	m	$\frac{vr}{\sqrt{m}}$
C	H	O					
2.	4.	2.	21,8	62,0	57,4	2	40,6
3.	6.	2.	51,0	84,2	70,9	3	40,9
4.	8.	2.	76,6	107,8	84,2	4	42,1
5.	10.	2.	100	127,2	93,1	5	41,6
6.	12.	2.	122,0	151,3	104,6	6	42,7
7.	14.	2.	142,7	173,9	114,1	7	43,1
10.	20.	2.	199,6	244,1	141,0	10	44,6

Alle regelmässigen Reihen sollten dieselben reducirten Volume bei gleichen Werthen von m haben; indessen variiren die reducirten Volume verschiedener Reihen, wie die verschiedenen Werthe von k_s/m ; man kann nur dann, wenn man die reducirten Volume zweier Körper mit sehr ähnlichen empirischen Formeln (Isoformeln) vergleicht, ungefähr gleiche Volume erwarten.

Die folgenden Tabellen geben die Uebereinstimmungen der Dichten n berechnet für drei verschiedene regelmässige Reihen.

Tabelle XII.

Aether, $C_n H_{2n-8} O_2$.

C	H	O	a	m	Beobachtetes s	Beobachter	n	Berechnete Werthe von n
4	—	2	80	1			6	
5	2	2	94	2			9	
6	4	2	108	3			12	
7	6	2	122	4			15	
8	8	2	136	5	198	Dumas	18	17,95
9	10	2	150	6	213	Kopp	21	21,02
10	12	2	164	7	229	Linnemann	24	24,03
11	14	2	178	8	247	Erlenmeyer	27	26,92
12	16	2	192	9	261	Kopp	30	29,99
13	18	2	206	10			33	
14	20	2	220	11			36	
15	22	2	234	12	305	Zincke	39	38,99

Die Körper $C_8 H_8 O_2$ und $C_9 H_{10} O_2$ sind die Benzoate von Methyl und Aethyl; $C_{12} H_{16} O_2$ ist das Benzoat von Amyl.

Tabelle XIII.

Benzol und homologe Körper, $C_n H_{2n-6}$.

	C	H	α	m	Be- obachtetes s	Beobachter	n	Berechnete Werthe von n
	3		36	1			3	
	4	2	50	2			6	
	5	4	64	3			9	
Benzol .	6	6	78	4	85	Henry	12	12,11
Toluol .	7	8	92	5	108	Noad	15	15,05
Xylol .	8	10	106	6	129	Cahours	18	17,96
Cumol .	9	12	120	7	152	Gerhardt	21	20,77
Cymol .	10	14	134	8	171	Noad	24	23,73
Lauro .	11	16	148	9	188	Fittig	27	26,77

Tabelle XIV.

Aether $C_n H_{2n+2} O_1$.

C	H	O	α	m	Be- obachtetes s	Beobachter	n	Berechnete Werthe von n
	2	1	18	1			3	
1	4	1	32	2			6	
2	6	1	46	3	—24	Regnault	9	9,27
3	8	1	60	4	11	Williamson	12	11,75
4	10	1	74	5	35	Kopp	15	14,94
5	12	1	88	6	55	Markownikoff	18	18,27
6	14	1	102	7	85	Chancel	21	20,96
7	16	1	116	8	112	Williamson	24	23,69
8	18	1	130	9	127	Chancel	27	27,10
9	20	1	144	10			30	
10	22	1	158	11	170	Gaultier	33	32,89

Sechstes Kapitel.

Einige einfache Beziehungen zwischen den verschiedenen Kategorien der Körper im dampfförmigen Zustande. Unregelmässiger Fall.

Die Formel

$$n = \frac{a}{273 + s} 27,8 \sqrt{m}$$

für die regelmässigen Reihen findet auf die beiden folgenden Reihen keine Anwendung.

$C_n H_{2n} O_2$, Fettsäuren, Isomere der Ester und $C_n H_{2n+2} O$, Aethylalkohole, Isomere der Aether.

In diesen beiden Fällen sind nämlich die Siedepunkte ganz andere als die der correspondirenden Ester und Aether.

Es empfiehlt sich daher in der Formel $\sqrt{m}$ in $\sqrt{x}$ umzuändern.

$$n = \frac{a}{273 + s} 27,8 \sqrt{x}$$

und dann zu untersuchen, welche Beziehung zwischen x und der Zusammensetzung der Verbindungen $C_p H_q O_r$ besteht.

Bis hierher hat eine allgemeine Regel noch nicht gefunden werden können; es waren immer nur einige Specialfälle zu beobachten, welche den Anschein einer gewissen Regelmässigkeit hatten.

Der Bequemlichkeit halber setzen wir

$$x = m + y$$

und entspricht dann dem Fall der regelmässigen Reihen $y = 0$.

Für die Aethylalkohole $C_n H_{2n+2} O$ hat man durchweg
 $x = m + 3$
 wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle XV.
 Aethylalkohole, $C_n H_{2n+2} O$.

Alkohole	C	H	O	α	x	Beob. s	Beobachter	n	Berechnete Werthe n nach der Formel
Methyl . . .	1	4	1	32	5	65		6	5,89
Aethyl . . .	2	6	1	46	6	78		9	8,93
Propyl . . .	3	8	1	60	7	96	Chancel	12	11,96
Butyl	4	10	1	74	8	115	Lieben	15	14,99
Amyl	5	12	1	88	9	134	Rieckher	18	18,03
Capryl . . .	6	14	1	102	10	151	Faget	21	21,15
Heptyl . . .	7	16	1	116	11			24	
Octyl	8	18	1	130	12	191	Zincke	27	26,98

Die Werthe unter n sind nach der Formel

$$n = \frac{\alpha}{273 + s} 27,8 \sqrt{m + 3}$$

berechnet.

Vielleicht findet man später isomere Reihen, für welche

$$x = m + 1$$

$$x = m + 2 \text{ ist.}$$

Bekanntlich unterscheidet man oft die isomeren Alkohole durch die Bezeichnungen normale, primäre, secundäre etc. Alkohole.

Für die Alkoholradicale $C_n H_{2n+2}$ kann man zwei isomere Reihen unterscheiden, für die eine derselben ist $x = m$; es ist dies also eine regelmässige Reihe; für die andere hat man $x = m + 1$.

Was die Aldehyde und Acetone $C_n H_{2n} O$ betrifft, so kann man voraussetzen, dass die dieser empirischen Formel angehörigen Körper mehrere verschiedene Reihen mit verschiedenen Werthen von x bilden.

Die folgende Tabelle enthält vier Körper, für welche die Formel

$$n = \frac{a}{273 + s} 27,8 \sqrt{m + 1}$$

in Anwendung gekommen ist.

Tabelle XVI.

Aldehyde und Acetone, C_n H_{2n} O₁

Aldehyde	C	H	O	a	x	Beob. s	Beobachter	n	n berechn. nach der Formel
Aethyl . . .	2	4	1	44	3	22	Pierre	7	7,18
Propyl . . .	3	6	1	58	4	48,8	Linnemann	10	10,02
Butyl	4	8	1	72	5	70,5	Guckel- berger	13	13,03
Amyl	5	10	1	86	6	92,5	Puchot	16	16,02

Die Fettsäuren C_n H_{2n} O₂ und ihre Anhydride C_n H_{2n-2} O₃ werden im neunten Kapitel behandelt werden, weil einige dieser Säuren dem anormalen Fall angehören.

Der einfachste Fall unter den unregelmässigen scheint der zu sein, wenn in $x = m + y$ der Werth von y ein sehr kleiner ist, wie 1, 2, 3 etc.

Rationell dürfte es wohl sein, für x und y immer ganze Zahlen anzunehmen.

Uebrigens wird man mit Geduld abwarten müssen, was die Untersuchung betreffs der Werthe von x lehren wird.

Ein Beispiel einer relativen Regelmässigkeit von einer andern Art geben uns die Aethyline; man weiss, dass dieselben von der Substitution von 1, 2, 3 Atomen C₂ H₅ anstatt 1, 2, 3 Atome H in dem Glycerin C₃ H₈ O₃ herrühren; der Werth x des Glycerins $= m + 5 = 9$ ändert sich bei diesen Substitutionen nicht.

Für die Körper der folgenden Tabelle ist der Werth von n nach der Formel

$$n = \frac{a}{273 + s} 27,8 \sqrt{9}$$

berechnet worden. Die auf die Siedepunkte bezüglichen Daten sind dem Handbuch von Kékulé entlehnt.

Tabelle XVII.

Aethyline $C_n H_{2n+2} O_3$.

	C	H	O	α	Beob. s	n	n berechnet nach Formel
Glycerin	3	8	3	92	277	14	13,95
Monäthylin	5	12	3	120	227	20	20,01
Diäthylin	7	16	3	148	191	26	26,60
Triäthylin	9	20	3	176	185	32	32,05

Betrachtet man diese Körper als untereinander homolog, so sieht man, dass die Siedepunkte in dem Masse abnehmen, als man in der Reihe weiter hinauf geht; in anderen homologen Reihen bemerkt man das Gegentheil.

Die Propionsäure $C_3 H_6 O_2$ hat $x = 5$, anstatt $m = 3$; eine andere ihr in der Formel etwas ähnliche Säure, die Crotonsäure $C_4 H_6 O_2$ hat ebenfalls an Stelle von $m = 3$ den Werth $x = 5$.

Auch für die wasserfreie Propionsäure $C_6 H_{10} O_3$ ist $x = 5$ und zwar ist hier $x = m$.

Man beobachtet Analoges für das Allyloxyd $C_6 H_{10} O$, wo- für man auch schreiben kann $(C_3 H_5)_2 O$; für diese Verbindung ist $x = m = 5$, während für Allylalkohol $C_3 H_5 (H_1 O_1)$ x auch $= 5$ ist, aber nicht $x = m = 3$, wie man hätte erwarten dürfen.

Uebrigens hat der unregelmässige Fall viele Beziehungen mit dem anormalen, daher er noch im neunten und letzten Ka- pitel behandelt werden wird.

Siebentes Kapitel.

Anwendung des neuen Gesetzes auf andere Körper als C, H und O; Chlor, Brom, Schwefel, Stickstoff u. s. w.

Wenn man das neue Gesetz auf Körper, welche ausser C, H und O noch andere Elemente, z. B. Chlor, enthalten, übertragen will, so kommt man bald zu der Ueberzeugung, dass die für die Flüssigkeitsdichten d_s , d'_s gefundenen Formeln ebenso wie diejenigen für die Berechnung der Siedepunkte keine Anwendbarkeit mehr haben.

Man wird also diese Formeln modificiren müssen; mit Hülfe des Principes der empirischen Isoformeln wird man wahrscheinlich feststellen können, welche Eigenthümlichkeiten allgemein sind und allen Körpern zukommen und welche dem Chlor oder anderen Elementen speciell zugeschrieben werden müssen.

Das Princip der Isoformeln wird selbst einer Modification bedürfen, wenn man es auf Körper mit noch anderen Elementen, als C, H und O anwenden will. Hierzu kommt uns die Beobachtung bald zu Hülfe und lehrt uns die folgenden Regeln:

1) Ein oder mehrere Schwefelatome haben keinen Einfluss auf die Ordnungszahl m eines Körpers; dieselbe Eigenthümlichkeit wurde schon für ein oder mehrere Sauerstoffatome beobachtet.

2) Die Ordnungszahl m eines Körpers ändert sich nicht, wenn eine Substitution von einem oder mehreren Atomen Cl, Br oder J an Stelle eines oder mehrerer Atome erfolgt.

3) Im Allgemeinen muss man zur Beurtheilung der Ordnungszahl m eines Körpers die Atome H, Cl, Br und J, die sich in der empirischen Formel vorfinden, zusammenzählen und dann

diese Formel so ansehen, als wenn alle zu einander addirten Atome Wasserstoffatome wären.

Will man die gefundenen Formeln auf Körper mit Chlor (oder mit einem anderen Element) anwenden, so sieht man sofort, dass die Zahlen n mit den Atomsummen sich nicht mehr decken.

Doch giebt es unter diesen Formeln eine, welche n nicht enthält und man merkt bald, dass diese Formel auf viele Substitutionsproducte anwendbar ist. Diese Formel bezieht sich auf die reducirten Volume.

$$vr = v_s \frac{273}{273 + s} = \text{const.}$$

Die folgende Tabelle enthält die reducirten Volume von sieben Körpern; vier sind von der Zusammensetzung $C_p H_q O_r$ und die drei anderen enthalten ausserdem noch Schwefel und Chlor; man kann die Formeln der sieben Körper als Isoformeln ansehen.

Tabelle XVIII.

Reducirte Volume von 7 verschiedenen Körpern mit derselben Ordnungszahl 5.

		Beob. s	Beob. v_s	vr
Aether	$C_4 H_{10} O_1$	35	106,1	94,0
Aether $C_n H_{2n} O_2$.	$C_5 H_{10} O_2$	100	127,3	93,2
Kohlens. Aethyl . .	$C_5 H_{10} O_3$	126	138,8	95,0
Oxals. Aethyl . . .	$C_6 H_{10} O_4$	186	166,8	99,2
Schwefeläthyl . . .	$C_4 H_{10} S$	91	121,5	91,1
Schweflign. Aethyl	$C_4 H_{10} O_3 S$	160	148,8	93,8
Chlorbutylen	$C_4 H_8 Cl_2$	123	133,7	92,2

Im Allgemeinen, wenn eine Substitution eines Atoms Chlor an Stelle eines Atoms Wasserstoffs in einer jeden Verbindung einer regelmässigen Reihe z. B. der Ester $C_n H_{2n} O_2$ stattfindet, ergibt sich daraus eine neue regelmässige Reihe $C_n H_{2n-1} Cl_1 O_2$, deren reducirte Volume denen der ursprünglichen Reihe resp. gleich sind.

Man kommt also zu dem Schluss, dass die Werthe für m und $\sqrt{m}$ in beiden Reihen dieselben sind, und dass es demnach die Zahlen n sind, welche eine Modification erlitten haben.

Das was bei den chlorirten Verbindungen anfänglich überrascht, ist ihre bedeutende Dichte d_s im Vergleich zu den analogen Verbindungen $C_p H_q O_r$, z. B.

		Beobachtete Dichte d_s
Chloroform	$C_1 H_1 Cl_3$	1,4077
Chloral	$C_1 H_1 Cl_3 O_1$	1,4644
Chlorkohlenstoff	$C_1 Cl_4$	1,3701
Substitutionsproduct des Aethers ($C_2 H_5 Cl_1$)	$C_2 H_1 Cl_5$	1,4216

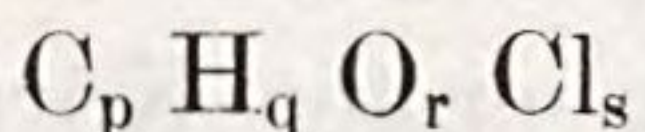
Bekanntlich übersteigt die Dichte d_s eines Körpers, welcher nur C, H und O enthält selten die Einheit.

Da die Dichten d_s (ausser von m) von n abhängen, so müssen die Werthe von n um weit mehr als eine Einheit für jedes in die Verbindung eingeführtes Chloratom ($= 35,5$) erhöht werden.

Man sieht also deutlich, dass die Dichte d_s in dem Masse, als Chloratome an Stelle von Wasserstoffatomen substituirt werden, wächst; während die Ordnungszahl m für alle Substitutionsproducte desselben Körpers dieselbe bleibt.

In der That, unter der Annahme, dass die Zahl n bei den chlorirten Körpern für jedes Chloratom mehr um 4 Einheiten erhöht wird, verschwinden alle scheinbaren Anomalieen und man kann die für die Verbindungen $C_p H_q O_r$ gefundenen Formeln auf die chlorirten Verbindungen anwenden, ohne dass man eine andere Modification nöthig hätte.

Gegeben sei eine Verbindung



so wird für dieselbe

$$n = p + q + r + 4s$$

und eine so grosse Anzahl von Beispielen steht zur Verification zu Gebote, dass jeder Zweifel ausgeschlossen ist.

Da nun n die Dichte der Körper im gasförmigen und flüssigen Zustand bezeichnet, und da eben diese Zahl n um 4 Einheiten vermehrt wird, so nennen wir die 4 die „Densitätszahl“

des Chlors und consequenter Weise wird die Densitätszahl von $C = 1$, die von $H = 1$ und von $O = 1$ gesetzt werden müssen.

Mit der Bezeichnung der Zahl 4 als Densitätszahl des Chlors bleibt man im Rahmen der festgestellten Thatsachen.

Die Ursache dafür, dass die Densitätszahl des Chlors weit grösser ist, wie die von C, H und O, ist unbekannt.

Für Brom wird dieselbe $= 9$ und für Jod $= 14$. Ausser für C, H und O scheint die Densitätszahl bei keinem andern Element den Werth 1 anzunehmen; indessen sind für eine grosse Anzahl von Elementen die Densitätszahlen noch gar nicht bekannt.

Vom Standpunkt unserer heutigen Wissenschaft aus würde man sagen, C, H und O bilden eine besondere Gruppe von Elementen.

Man könnte versucht sein, zu behaupten, das Chlor ist kein einfacher Körper, wie C, H und O; sondern aus 4 Atomen einfacher, unbekannter Körper zusammengesetzt; nur wird man dazu noch neuer gewichtiger Thatsachen bedürfen, z. B. der wirklichen Zersetzung des Chlors, ehe man eine derartige Hypothese allgemein annehmen kann.

In diesem Kapitel wird nachgewiesen werden, dass die Densitätszahlen von Cl, Br und J resp. 4, 9 und 14 sind; der Beweis dafür wird sich auf die Methode für die Dichten der Körper im dampfförmigen Zustand gründen. Für jedes Element hiernach die Densitätszahl zu bestimmen, wird indessen manchmal schwierig sein; und wird das folgende Kapitel, in dem die wässrigen Lösungen behandelt werden, zeigen, dass die Bestimmung der Densitätszahlen gerade mit Hülfe der wässrigen Lösungen sehr leicht auszuführen ist. Chlor liefert im gasförmigen Zustand das Beispiel eines Körpers, für den $x = 1$ ist; es stimmt dies mit m überein, denn Cl_2 ist ein erster Körper. Derselbe siedet bei $-33,6^\circ$ (Regnault) oder

$$n = \frac{71}{273 - 33,6} \cdot 27,8 \sqrt{1} = 8,24$$

und ist die Hälfte davon für $Cl = 4,12$.

Die Beobachtung lehrt, dass die Substitutionsproducte des Chlors in $C_p H_q O_r$ im Allgemeinen dasselbe x haben, wie die ursprünglichen Verbindungen; gehören diese einer regelmässigen

Reihe an, in welcher $x = m$ ist, so findet dasselbe für die Substitutionsproducte statt.

Die folgende Tabelle enthält 18 Beispiele von chlorirten Körpern; die ursprünglichen Verbindungen gehören alle regelmässigen Reihen an.

Unter denselben giebt es auch solche, die man gewöhnlich nicht als Substitutionsproducte betrachtet und genügt es in diesem Falle, dass sie die Formel dafür haben.

Tabelle XIX.

	a	s beobachtet	Beobachter	n	n berechnet nach der Formel	Resultirende Werthe für das Chlor
Benzol $C_6 H_6$	78	85	Henry	12	12,11	—
$x = 4 . . .$	—	—	—	—	—	—
$C_6 H_4 Cl_2$	147	179	Beilstein	$10 + Cl_2$	18,08	$Cl_2 = 8,08$
Toluol $C_7 H_8$	92	108	Noad	15	15,05	—
$x = 5 . . .$	—	—	—	—	—	—
$C_7 H_7 Cl$	126,5	164	Limpricht	$14 + Cl$	18,00	$Cl_1 = 4,00$
$C_7 H_6 Cl_2$	161	206	Wicke	$13 + Cl_2$	20,88	$Cl_2 = 7,88$
$C_7 H_5 Cl_3$	195,5	237	Limpricht	$12 + Cl_3$	23,83	$Cl_3 = 11,83$
$C_7 H_4 Cl_4$	230	255	„	$11 + Cl_4$	27,08	$Cl_4 = 16,08$
Xylol $C_8 H_{10}$	106	129	Cahours	18	17,96	—
$x = 6 . . .$	—	—	—	—	—	—
$C_8 H_9 Cl$	140,5	183,5	Vollrath	$17 + Cl$	21,00	$Cl_1 = 4,00$
$C_8 H_8 Cl_2$	175	222	Kékulé	$16 + Cl_2$	24,08	$Cl_2 = 8,08$
Cumol $C_9 H_{12}$	120	152	Gerhardt	21	20,77	—
$x = 7 . . .$	—	—	—	—	—	—
$C_9 H_{11} Cl$	154,5	205	Fittig	$20 + Cl$	23,77	$Cl_1 = 3,77$
$C_9 H_{10} Cl_2$	189	243,5	Hoogewerff	$19 + Cl_2$	26,92	$Cl_2 = 7,92$
Cymol $C_{10} H_{14}$	134	171	Noad	24	23,73	—
$x = 8 . . .$	—	—	—	—	—	—
$C_{10} H_{13} Cl$	168,5	214	Fleischer	$23 + Cl$	27,21	$Cl_1 = 4,21$

	a	s beob- achtet	Be- obachter	n	n be- rechnet nach der Formel	Resultirende Werthe für das Chlor
Aethyl (Bu- tan), C_4H_{10}	58	-14	Frankland	14	13,92	—
$x = 5 \dots$	—	—	—	—	—	—
C_4H_9Cl . .	92,5	66	Pelouze	$13 + Cl$	16,96	$Cl_1 = 3,96$
$C_4H_8Cl_2$.	127	122,3	H. Kopp	$12 + Cl_2$	19,97	$Cl_2 = 7,97$
Aether $C_4H_{10}O$	74	34,9	H. Kopp	15	14,94	—
$x = 5 \dots$	—	—	—	—	—	—
C_4H_9OCl .	108,5	97,5	Abeljanz	$14 + Cl$	18,19	$Cl_1 = 4,19$
$C_4H_8OCl_2$	143	147	Lieben	$13 + Cl_2$	21,17	$Cl_2 = 8,17$
$C_4H_4OCl_6$	281	250	Paterno	$9 + Cl_6$	33,40	$Cl_6 = 24,40$
Propionäther						
$C_5H_{10}O_2$.	102	100	Puchot	17	17	—
$x = 5, \dots$	—	—	—	—	—	—
$C_5H_9O_2Cl$	136,5	150	Wurtz	$16 + Cl$	20,06	$Cl_1 = 4,06$
$C_5H_8O_2Cl_2$	171	194,5	Henry	$15 + Cl_2$	22,74	$Cl_2 = 7,74$

Tabelle 19 liefert den Nachweis dafür, dass die Densitätszahl für Chlor = 4 ist, während Tabelle 20 für Brom den Werth 9 feststellt.

Tabelle XX.

	a	s beob- achtet	Be- obachter	n	n be- rechnet nach der Formel	Resultirende Werthe für das Brom
Toluol, C_7H_8 . .	92	108	Noad	15	15,05	
$x = 5 \dots$	—	—	—	—	—	
$C_7H_6Br_2$. . .	250	236	Wro- blevsky	$13 + Br_2$	30,53	$Br_2 = 17,53$
Xylol, C_8H_{10} . .	106	129	Cahours	18	17,96	
$x = 6 \dots$	—	—	—	—	—	

	α	s beobachtet	Beobachter	n	n berechnet nach der Formel	Resultirende Werthe für das Brom
$C_8 H_9 Br_1$. .	185	212	Wahlforrs	$17 + Br_1$	25,97	$Br_1 = 8,97$
Essigsaures Allyl $C_5 H_8 O_2$	100	98	Cahours	15	14,99	
$x = 4$	—	—	—	—	—	
$C_5 H_7 Br_1 O_2$. .	179	163,5	L. Henry	$14 + Br_1$	22,80	$Br_1 = 8,80$
Phenol (Carbolsäure) $C_6 H_6 O_1$	94	180	Calvert	13	12,90	
$x = 5$	—	—	—	—	—	
$C_6 H_5 Br_1 O_1$. .	173	235,5	Hübner	$12 + Br_1$	21,15	$Br_1 = 9,15$
Methan, $C_1 H_4$. .	16	—147	berechnet			
$x = 2$	—	—	—			
$C_1 H_3 Br_1$	95	13	Pierre	$4 + Br_1$	13,06	$Br_1 = 9,06$
Anisol $C_7 H_8 O_1$.	108	150	Regnault	16	15,87	
$x = 5$	—	—	—	—	—	
$C_7 H_7 Br_1 O_1$	187	220	L. Henry	$15 + Br_1$	23,58	$Br_1 = 8,58$
Crotonsäure $C_4 H_6 O_2$	86	185	Kékulé's	12	11,67	
$x = 5$	—	—	Lehrbuch	—	—	
$C_4 H_5 Br_1 O_2$. .	165	229	Kékulé	$11 + Br_1$	20,43	$Br_1 = 9,43$
Salicylsaures Methyl $C_8 H_8 O_3$	152	223	H. Kopp	19	19,04	
$x = 5$	—	—	—	—	—	
$C_8 H_7 Br_1 O_3$. .	231	265	L. Henry	$18 + Br_1$	26,69	$Br_1 = 8,69$
Aceton, $C_3 H_6 O_1$	58	55		10	9,83	
$x = 4$	—	—			—	
$C_3 H_5 Br_1 O_1$. .	137	142,5	Riche	$9 + Br_1$	18,33	$Br_1 = 8,33$
$C_3 H_4 Cl_1 Br_1 O_1$	171,5	182	Theegarten	$12 + Br_1$	20,96	$Br_1 = 8,96$

Beim Phenol ist der Werth für die Ordnungszahl m ungewiss. x ist = 5.

Tabelle XXI soll zeigen, dass die Densitätszahl für Jod 14 ist.

Tabelle XXI.

	a	Beobachtetes s	Beobachter	x	n	Berechnetes n	Resultirende Werthe für J
$C_1 H_3 J_1$. . .	142	43,8	Pierre	2	4 + J	17,62	13,62
$C_6 H_5 J_1$. . .	204	185	Kékulé, Lehrbuch	4	11 + J	24,65	13,65
$C_7 H_7 J_1$. . .	218	205	Beilstein	5	14 + J	28,35	14,35
$C_7 H_6 Cl_1 J_1$. .	252,5	240	Wroblevski	5	17 + J	30,60	13,60
$C_3 H_6 Cl_1 J_1 O_1$	220,5	218	L. Henry	5	14 + J	27,92	13,92
$C_3 H_5 Cl_2 J_1$. .	239	210	Simpson	5	16 + J	30,76	14,76

Der Mittelwerth für die Densitätszahl des Jods nach der Tabelle ist 13,98.

Die erste Verbindung $C_1 H_3 J$ entspricht $C_1 H_3 Br$ in der vorigen Tabelle.

$C_6 H_5 J$ ist ein Substitutionsproduct des Benzols.

$C_7 H_7 J$ und $C_7 H_6 Cl J$ sind Substitutionsproducte des Toluols.

Die beiden letzten Körper sind (oder stellen wenigstens vor) Substitutionsproducte des Glycerins $C_3 H_3 O_3$; viele Substitutionsproducte dieser Verbindung haben $x = 5$, obgleich für sie selber $x = 9$ ist.

Von der Aufführung einer grösseren Anzahl von Beispielen hat man absehen zu dürfen geglaubt; weil die Eigenschaften wässriger Lösungen von Verbindungen, welche Brom oder Jod enthalten, für die Verifikation und die Bestimmung der Densitätszahl der verschiedenen Elemente Nichts zu wünschen übrig lassen.

Indessen dürfte es nicht unwesentlich sein, nachzuweisen, dass Flüssigkeitsdichten von Brom- und Jodhaltigen Verbindungen mit den Densitätszahlen dieser Elemente durchaus im Einklang stehen.

Aus Tabelle I folgt, dass für Körper mit empirischen Isoformeln die Dichten den Werthen von n proportional sind.

Für diese Körper hat man also:

$$\frac{d_s}{d'_{s'}} = \frac{n}{n'}.$$

Am bequemsten für die Darstellung dieses Resultats ist die Anwendung der folgenden Formel:

$$\frac{n}{d_s} = \frac{n'}{d'_{s'}} = \text{Const.} = k_s.$$

Die angenäherte Gleichheit der Werthe von k_s für zwei Körper lässt sofort beurtheilen, wie weit die Theorie sich den beobachteten Thatsachen anschliesst.

So hat man in Tabelle I die folgende Categorie :

	C	H	O	Be- obachtetes d_s	n	$k_s = \frac{n}{d_s}$
Toluol	7	8		0,7694	15	19,49
Benzoës. Methyl . .	8	8	2	0,8979	18	20,04
Saures salicyls. Methyl	8	8	3	0,9667	19	19,65

Vergleichen wir nunmehr die Dichten von einigen chlorirten und bromirten Verbindungen und zwar nicht mehr beim Siedepunkt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur.

Allerdings werden sich hierbei nicht ebenso exacte Resultate wie bei der Vergleichung der Dichten beim Siedepunkt ergeben.

Doch kann man damit eine Menge von Daten aus den Handbüchern der Chemie und den wissenschaftlichen Journalen zur Anwendung bringen; für den Fall, dass die beobachteten Siedepunkte nicht sehr von einander abweichen, giebt diese Methode vollständig vergleichbare Resultate.

Für die drei obengenannten Körper hat man:

C	H	O	Beobachtetes s	Beobachtetes d_0	$k_0 = \frac{n}{d_0}$
7	8		108 ⁰	0,8841	16,94
8	8	2	190	1,1026	16,33
8	8	3	223	1,1969	15,87

Nach einer allgemein gültigen Regel nehmen die Werthe von k_0 (oder k_t) mit Zunahme der Werthe von s ab; so ist k_0 für Toluol, welches bei 100° siedet, viel grösser, wie für die beiden anderen Körper, weil dieser Körper bei 0° viel näher an k_s ist, als die anderen.

Tabelle XXIa enthält sechs Körper, deren empirische Formeln den Formeln C_7H_8 (Toluol) und C_7H_8O (Anisol) gegenüber Isoformeln sind; diese Formeln sind auch untereinander Isoformeln; um dies zu erkennen, braucht man nur die Atome von Cl und Br den Wasserstoffatomen und ein Atom S einem Atom O gleichzustellen.

Die Densitätszahlen sind unter der Annahme von $Cl = 4$, $Br = 9$ und $S = 2$ berechnet worden.

Die Verbindung C_7H_8S ist das Benzylsulfhydrat, die anderen Verbindungen sind Substitutionsproducte von C_7H_8 und C_7H_8O ; oder sie haben wenigstens solche Formeln, was auf dasselbe hinausläuft. Die Verbindungen sind nach ihren Siedepunkten geordnet.

Tabelle XXIa.

	Beobachtetes s	Beobachtetes d_t	t	n	$k_t = \frac{n}{d_t}$
C_7H_7Cl . . .	164 ¹⁾	1,080	14	18	16,67
C_7H_7Br . . .	179 ²⁾	1,409	21	23	16,32
C_7H_8S	194 ³⁾	1,058	20	17	16,06
C_7H_7ClO . . .	201 ⁴⁾	1,182	9	19	16,08
C_7H_7BrO . . .	220 ⁴⁾	1,494	9	24	16,06
$C_7H_6Cl_2$. . .	206 ⁵⁾	1,295	16	21	16,22

Für alle diese Körper hat man bei den Siedepunkten $x = 5$; da nun die Dichten den Werthen von n in den beiden Aggregatzuständen, dem flüssigen und dem dampfförmigen, proportional sind, so haben alle diese Körper dasselbe reducirte Volumen, welches nur sehr wenig von dem für Toluol und den beiden anderen Körpern, welche zusammen eine von den Kategorien der Tabelle I bilden, abweicht.

¹⁾ Limpricht; ²⁾ Fittig; ³⁾ Märcker; ⁴⁾ L. Henry; ⁵⁾ Kékulé, Lehrbuch.

Die anscheinend grosse Uebereinstimmung der Tabelle XXIa rührt zum Theil davon her, dass die Siedepunkte von mehreren der aufgeführten Körper unter einander nur wenig verschieden sind; für Körper, welche bei derselben Temperatur ihren Siedepunkt haben würden, würden alle gleiche Temperaturen auch correspondirende sein.

Indessen ist es auch möglich, dass einige Ursachen von störender Einwirkung sich compensirt haben.

Achtes Kapitel.

Dichten wässriger Lösungen in Bezug auf das neue Gesetz.

Die sehr verdünnten wässrigen Lösungen sind zur Prüfung des neuen Gesetzes, soweit sich dasselbe auf die Regelmässigkeiten bei den Dichten der Flüssigkeiten im Allgemeinen erstreckt, besonders geeignet.

Bei den chemischen Verbindungen im eigentlichen Sinne, den Aethern, den Alkoholen, den Aldehyden, den Acetonen hängt man von bis jetzt noch unbekannten Bedingungen ab; bei den Lösungen kann man die Bedingungen selbst regeln.

Bei der Untersuchung der Eigenthümlichkeiten chemischer Verbindungen muss man auf die Ordnungszahl m Rücksicht nehmen, und man ist zuweilen im Zweifel über die Grösse derselben, bei den Lösungen hingegen ist die Zahl m sehr leicht erkennbar; man könnte sie hier mit einem schwarzen Fleck auf weissem Grunde vergleichen. Abgesehen von einigen Elementen, wie Chlor, Brom und Jod, lässt sich die Densitätszahl der Elemente (ausser bei C, H und O) nach der Methode der Dampfdichten oder der Flüssigkeitsdichten der chemischen Verbindungen schwer bestimmen; dagegen ist die Bestimmung der Densitätszahl eines Elementes sehr leicht, wenn man von einem gelösten Körper ausgeht.

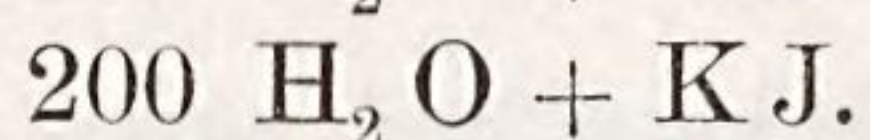
Gleichzeitig wird man niemals durch die Schwierigkeit belästigt, welche sich oft bei den anderen Methoden bemerkbar macht, d. h. dass es eine grosse Anzahl von Elementen giebt, welche nicht in eine chemische Verbindung, deren Flüssigkeitsdichte oder deren Siedepunkt man bestimmen könnte, eingehen;

dagegen kann man behaupten, dass man jedes Element im gelösten Zustand erhalten kann, wenn man von einer löslichen Verbindung ausgeht.

Die in einer grossen Wassermenge gelösten Körper zeigen in einer gewissen Beziehung ganz neue Eigenschaften.

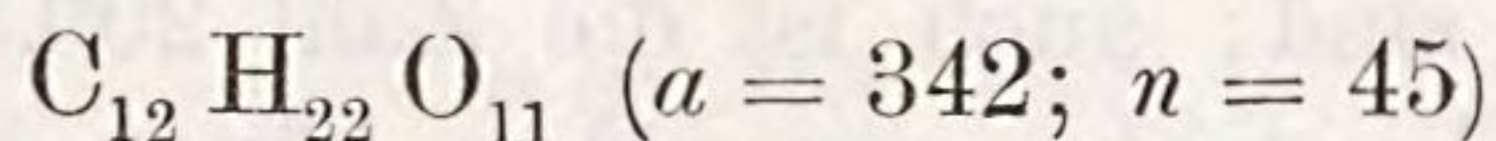
Hr. Thomsen hat die Bemerkung gemacht, dass es den Anschein hat, als ob die Körper in diesem Zustande Eigenschaften zeigten, analog denjenigen, welche Körper im dampfförmigen Zustand bei sehr hoher Temperatur haben.

Schliesslich kann man bei der Untersuchung der Lösungen einen ausgedehnten Gebrauch von dem Princip der Isoformeln machen, beispielsweise bei der Vergleichung von zwei oder drei Lösungen, wie:



Ehe wir das neue Gesetz auf die Dichten der Lösungen anwenden, dürfte es sich empfehlen, an einige bekannte Thatsachen betreffs der Lösungen zu erinnern.

Tabelle XXII enthält Resultate, welche sich aus Untersuchungen von Hrn. Gerlach über Zuckerlösung:



ergeben.

Columnne p enthält die in $(100 - p)$ Theilen Wasser gelösten Theile Zucker; Columnne A enthält die Anzahl der mit einem Zuckermolekül verbundenen Wassermoleküle $\text{H}_2 \text{O}$. Columnne r giebt das Resultat der Anwendung folgender Formel:

$$r = v - 18 A,$$

wo v das Volumen der Lösung nach der Formel:

$$v = \frac{18 A + a}{d}$$

bedeutet.

Wie allgemein üblich, bezieht sich die Einheit der Dichte nicht auf die des Wassers bei 4° , sondern auf diejenige des Wassers bei $17,5^\circ$, der Versuchstemperatur.

Tabelle XXII.

Zuckerlösung; Beobachtungen von H. Gerlach.

p	A	Beobachtete Dichten.	r
5	361	1,019686	209,95
4	456	1,015691	209,91
2	931	1,007788	209,85
1	1881	1,003880	209,82

Man sieht aus Tabelle XXII, dass die Werthe von r (für den Zucker) sich einer bestimmten Grenze nähern und zwar in dem Maasse, wie A wächst; nähert sich p der Null, und wird demnach $A = \infty$ (oder A hinreichend gross), so wird der Rest r ungefähr = 209,8.

Daraus ergibt sich folgender Schluss:

Löst man ein Molekül Zucker (342 gr) in einer grossen Wassermenge z. B. in tausend oder mehreren tausend Litern, so wird das Wasservolumen um eine bestimmte Grösse vermehrt und zwar ungefähr um 209,8 ccm.

Zu bemerken ist dabei, dass dies nicht bei 17,5° genau Kubikcentimeter sind; auch ist die Zahl 209,8 nicht eine vollständig genaue Constante; ausserdem hängt dieselbe ein wenig von den Versuchsbedingungen ab.

Der Bequemlichkeit halber behalten wir für die Zahl 209,8 den Namen Rest, r , bei.

Inzwischen kann man die Thatsachen für alle beliebigen gelösten Körper verallgemeinern; es giebt für jeden gelösten Körper eine analoge Zahl r , welche man bestimmen kann, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind.

Die Zahl r scheint von grosser Wichtigkeit zu sein, ungefähr wie die Zahlen, welche die Atomgewichte darstellen; denn die Zahlen r geben die Densitätszahlen noch anderer Elemente, als C, H und O.

Hr. Thomsen hat nachgewiesen, dass r zuweilen negativ wird; doch wird dadurch keine Anomalie im eigentlichen Sinne festgestellt.

Kehren wir zu den Untersuchungen von Hrn. Gerlach über Zuckerlösungen zurück und nehmen wir (für einen Augenblick) an, dass die Zahl r constant bleibt, wenn die Zahl A den Werth 361 überschreitet. Dann wird man bei hinreichend grossen Werthen von A für das Volumen von Lösungen haben:

$$v = 18 A + r$$

und für die Dichten:

$$d = \frac{18 A + a}{18 A + r}.$$

Sind die Lösungen bis zu dem Grade der Verdünnung gebracht, dass man r als constant betrachten kann, so bilden sie in gewissem Sinne ein Präcisionsinstrument zur Verifikation des (durch andere Vorgänge) gefundenen Gesetzes, welchem die Flüssigkeitsdichten unterliegen. Ruft man sich ins Gedächtniss zurück:

1) dass die Sauerstoffatome auf die Ordnungszahl m keinen Einfluss haben;

2) dass der Einfluss der Kohlenstoffatome auf m , wenn er überhaupt existirt, sehr gering ist;

3) dass die Ordnungszahl m für jedes Paar von Wasserstoffatomen um eine Einheit wächst, so kann man schliessen, dass m für die Lösungen von den Atomzahlen H_2O oder OH_2 abhängt, wie in den chemischen Verbindungen von den Atomzahlen CH_2 , und dass in Folge dessen für die Lösungen sein wird:

$$m = A + M.$$

M hängt von der Natur des gelösten Körpers ab; für den Zucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ findet man $M = 11$, was für viele chemische Körper $\text{C}_p\text{H}_q\text{O}_r$ im flüssigen Zustande mit $q/2$ übereinstimmt.

Für die Zahl n bei Lösungen wird:

$$n = 3 A + B;$$

$3 A$ deshalb, weil das Wasser H_2O drei Atome enthält; B ist die Densitätszahl des gelösten Körpers; für die Körper $\text{C}_p\text{H}_q\text{O}_r$ ist $B = p + q + r$.

Die Bezeichnung n scheint für die Körper $\text{C}_p\text{H}_q\text{O}_r$ besser zu passen; während für die Lösungen, bei denen es sich fast immer um anorganische Körper handelt, das Zeichen B vorzuziehen sein dürfte.

Für Zucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ist somit $B = 45$. Für Chlor ist $B = 4$.

Man hat oft die Frage aufgeworfen, ob die Lösungen chemische Verbindungen sind; ohne jedoch in eine Discussion darüber eintreten zu wollen, dürfte es doch interessant sein, dass es zwischen Lösungen und flüssigen chemischen Verbindungen in betreff des Gesetzes für die Flüssigkeitsdichten keinen Unterschied giebt.

Eine andere Frage ist die, ob die verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sogenannte correspondirende Temperaturen besitzen. Sicher ist, dass sehr verdünnte Lösungen dieselben Eigenschaften haben, wie reines Wasser; diese Lösungen fangen bei 100° an zu sieden; es ist dies dieselbe Temperatur, bei welcher diese Art chemischer Verbindungen sich zersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur werden alle verdünnte Lösungen dieselbe von der des reinen Wassers wenig verschiedene Tension haben. Aus den zahlreichen Versuchen von Gerlach folgt, dass alle Lösungen sich ein wenig mehr ausdehnen, als das reine Wasser, aber dass die Ausdehnung sich der des Wassers nähert, in dem Masse, als die Verdünnung wächst. Endlich lehrt die Beobachtung, dass das Gesetz der Flüssigkeitsdichten, sich für die wässrigen verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur bestätigt findet, gerade als wenn diese alsdann correspondirende Temperaturen hätten.

Indessen würden die Beobachtungen leichter vergleichbar sein, wenn die Versuchsbedingungen immer untereinander gleich wären, vor allen Dingen, wenn sie immer bei derselben Temperatur angestellt wären, welche man ja nach Uebereinkunft wählen könnte.

Es wird gut sein, hier ein wenig die Worte ins Gedächtniss zurückzurufen, aus denen das Gesetz für die Dichten der flüssigen chemischen Verbindungen besteht.

Hiernach stehen die Dichten in folgender Beziehung:

$$\frac{d_s}{d_{s'}} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m},$$

und man kann daraus schliessen:

$$\frac{n}{d_s} = k_s \text{ und } \frac{k_s}{m} = \frac{n}{d_s \cdot m} = \text{const.}$$

Nun ist k_s/m im Mittel = 4,30; doch variirt diese Constante ein wenig von einem Körper zum andern; und wenn sie

auch fast dieselbe bleibt für Körper mit Isoformeln, so sind doch die fortwährenden und zuweilen relativ bedeutenden Aenderungen derart, um ernste Zweifel an der Existenz selbst des Gesetzes aufsteigen zu lassen.

Was die Lösungen anbetrifft, so ist die Constante k gleich und unveränderlich für alle Lösungen; vorausgesetzt, dass dieselben hinreichend verdünnt sind und so kann die Untersuchung der Lösungen das vervollständigen, was an der Art, wie das neue Gesetz der Flüssigkeitsdichten anfangs für chemische Verbindungen eingeführt wurde, lückenhaft zu nennen war.

Für reines Wasser bei 4° ist nach Uebereinkunft $d_4 = 1$ und in Folge dessen:

$$k_4 = \frac{3}{m d} = \frac{3}{1} = 3.$$

Die Dichten der wässrigen Lösungen, welche sich auf gewöhnliche Temperatur t beziehen, werden, wie allgemein üblich, in einer Einheit ausgedrückt, welche nicht die des Wassers bei 4° , sondern bei t ist; die Constante 3 für reines Wasser erleidet also keine Aenderung, wenn die Beobachtungen beispielsweise bei $17,5^{\circ}$ gemacht sind (Zuckerlösung, Beobachtungen von Gerlach).

Nun folgt aus der Beobachtung, dass für die Lösungen aller Körper:

$$k = \frac{n}{d m} = 3$$

und

$$d = \frac{n}{k m} = \frac{n}{3 m}.$$

Da nun für die Lösungen:

$$\begin{aligned} n &= 3 A + B \\ m &= A + M \end{aligned}$$

ist, so hat man

$$\frac{3 A + B}{(A + M) d} = 3.$$

Wendet man diese Daten auf die folgende Beobachtung von Gerlach

$1881 \text{ H}_2 \text{ O} + \text{C}_{12} \text{ H}_{22} \text{ O}_{11}$, beobachtete Dichte 1,003880
an, so findet man

$$\frac{3A + B}{(A + M)d} = \frac{5688}{1892 \cdot d} = 3.$$

Allerdings giebt die genaue Auswerthung anstatt 3 die etwas kleinere Zahl 2,9947.

Der Unterschied ist gering, doch ist es möglich (und zugleich wichtig) ihn verschwinden zu machen, was folgendermassen geschieht:

Nach der Beobachtung genügt es, um die Gleichung:

$$\frac{3A + B}{(A + M)d} = 3$$

übereinstimmend zu machen, B mit einer Constante (γ) zu multipliciren, welche ungefähr $= 1,23$ ist; diese Constante ist fast für alle gelösten Körper dieselbe, und zwar sowohl für die organischen, wie Zucker, als wie auch für die unorganischen, wie Me Cl oder Me Cl_2 ; sie variirt ein wenig je nach der Versuchsbedingung oder dem Verdünnungsgrad; so findet man für das oben citirte Beispiel $\gamma = 1,223$.

Die vollständige Formel zur Berechnung der Dichte der Lösungen ist somit:

$$d = \frac{3A + B\gamma}{3(A + M)} = 1 + \frac{B\gamma - 3M}{3(A + M)}.$$

Man kann diese Formel vergleichen mit der oben gefundenen:

$$d = \frac{18A + a}{18A + r} = 1 + \frac{a - r}{18A + r}$$

und ergiebt die Combination beider:

$$\frac{a - r}{18A + r} = \frac{B\gamma - 3M}{3(A + M)}.$$

Hieraus:

$$B\gamma - 3M = \frac{a - r}{6} + \frac{M - \frac{r}{18}}{A + \frac{r}{18}} \times \frac{a - r}{6}.$$

Für $A = \infty$ (oder hinreichend gross) hat man einfach:

$$B\gamma - 3M = \frac{a - r}{6} \text{ und daraus } B\gamma = \frac{a - r}{6} + 3M$$

und daraus folgt noch:

$$r = a + 18M - 6B\gamma$$

$$M = \frac{6B\gamma + r - a}{18}.$$

Mit Anwendung dieser Formeln auf die Beobachtungen von Gerlach (Tabelle XXII) habe ich die folgende Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XXIII.

A	Beobachtete Dichte	r	$B\gamma$	M
361	1,019686	209,95	55,01	11
456	1,015691	91	55,01	11
931	1,007788	85	55,02	11
1881	1,003880	82	55,03	11

Man sieht, dass $B\gamma = 45\gamma$ sich nur sehr wenig ändert; die Constante γ ist also bei hinreichend grosser Verdünnung fast unveränderlich.

Für die Körper $C_p H_q O_r$ kennt man stets $B\gamma$; es hat also keinerlei Schwierigkeit M durch die Formel zu bestimmen.

Wenn aber die Lösung eine anorganische Verbindung wie z. B. ein Chlorür $Me Cl_2$ enthält und wenn die Densitätszahl von Me unbekannt ist, so könnte es scheinen, als enthielte die Gleichung:

$$r = a + 18 M - 6 B\gamma$$

2 Unbekannte, B und M , und könnte in Folge dessen nicht gelöst werden.

Doch lassen sich leicht mehrere Wege zur Bestimmung von M angeben und wenn M bekannt ist, lässt sich B leicht berechnen.

Weiter unten werden wir hierauf zurückkommen; indessen wollen wir hier wenigstens eine leichte Art angeben, nach der man oft feststellen kann, ob zwei Körper, deren Formeln eine gewisse Aehnlichkeit besitzen, denselben Werth für M haben.

So seien beispielsweise zwei Körper $K J$, $K Br$ oder $K Br$, $K Cl$ und nehmen wir an, die Densitätszahl von $K = B$ sei unbekannt.

Bringt man die Formel unter die folgende Form:

$$r - r' = (a - a') - 6\gamma (B - B')$$

so gelangt man zu dem Schluss, dass für derartige Körper $M = M'$, wenn man findet

$$\begin{array}{ll} \text{für K J, K Br} & r - r' = 10,1 \\ \text{für K Br, K Cl} & r - r' = 7,6 \end{array}$$

Diese Zahlen sind in folgender Weise berechnet worden:

$$\text{für K J, K Br} \dots (r - r') = 127 - 80 - 36,90$$

$$\text{für K Br, K Cl} \dots (r - r') = 80 - 35,5 - 36,90.$$

127 und 80 sind die Atomgewichte von J und Br; $36,90 = 6 \cdot 1,23 \cdot 5$; weil die Densitätszahlen von J = 14 und von Br = 9 um 5 Einheiten differieren; ebenso wie die Densitätszahlen des Broms = 9 und des Chlors = 4.

Uebrigens wird man in der nächsten Zeit leicht die Densitätszahlen für alle bekannten Elemente bestimmen können.

Die Formel:

$$d = 1 + \frac{B\gamma - 3M}{3(A + M)}$$

war auf Zuckerlösung anwendbar.

Man kann nunmehr dieselbe Formel auf die Lösung von H Cl anwenden; für diese Verbindung hat man:

$$B = 1 + \text{Cl} = 5.$$

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Beobachtungen von H. Thomsen.

Tabelle XXIV.

Lösung von H Cl.

A	Beobachtete Dichte	Beobachtetes r	B	M
10	1,0832	19,9	4,69	1,08
20	1,0456	19,2	4,78	1,04
50	1,0193	18,8	4,84	1,02
100	1,0100	18,5	4,88	1,00
200	1,0052	17,7	4,99	0,96

Columnne A enthält die Anzahl der Moleküle von H_2O , welche mit einem Molekül H Cl verbunden sind; $r = v - 18A$; B ist das Resultat der Formel:

$$B = \frac{a + 18M - r}{6 \cdot 1,23}$$

M ist nach der Formel:

$$M = \frac{6 \cdot 1,23 \cdot 5 + r - a}{18}$$

berechnet.

Man sieht, dass in der Tabelle die Zahl B sich der ganzen Zahl 5 nähert und zwar in dem Masse, als die Lösung verdünnt wird.

M ist = 1. Die Verbindung HCl gehört zu einer zahlreichen Classe von Körpern, für welche immer $M = 1$ ist; es sind dies alle Metall-Chlorüre, -Bromüre, -Jodüre und Nitrate; man kann sie alle unter zwei allgemeine Bezeichnungen RX_1 und RX_2 bringen. X_1 ist Cl , Br , J , oder NO_3 und R kann sein H , Li , Na oder K ; damit erhält man im Ganzen 16 Körper.

Mit X_2 sind verbunden Mg , Ca , Sr , Sn , Zn , Ba , Pb und andere. Gerlach, Thomsen, Kremers u. a. haben Untersuchungen über die Dichte von Lösungen mit ähnlichen Körpern veröffentlicht.

H. Thomsen hat uns die Dichten der Lösungen von 200 H_2O mit dreizehn dieser Körper RX_1 und RX_2 gegeben; man kann alle diese Lösungen als chemische Verbindungen ansehen, deren Formeln Isoformeln sind und dann eine der ersten Tabelle analoge zusammenstellen. Diese dreizehn Lösungen werden eine einzige Kategorie bilden.

In dieser Tabelle werden die Densitätszahlen mehrerer Metalle auftreten; aber da die Werthe für B noch nicht weiter bekannt sind und da dieselben sehr von denen für C , H und O abweichen, so scheint es, als ob man die Resultate nicht direct controliren könne.

Man kann indessen dieser Schwierigkeit durch Betrachtungen abhelfen, die sich an die Tabelle anschliessen werden.

Weiter hat man zwei Berechnungsarten für die Werthe von B bei gelösten Körpern zur Verfügung und ergeben dieselben, trotzdem sie in gewisser Beziehung von einander unabhängig sind, wenn sie auch auf demselben Princip beruhen, fast genau dieselben Resultate.

So kann man aus der Formel entnehmen:

$$r = a + 18M - 6B\gamma$$

oder besser, wenn man $\gamma = 1,23$ setzt

$$r = a + 18 M - 7,38 B$$

$$B = \frac{a + 18 M - r}{7,38} \quad (1)$$

Andererseits kann man die Dichten von den 13 verschiedenen Lösungen mit der Dichte von einer vergleichen, z. B. mit der von HCl.

Die Dichte von HCl ist für

$$200 \text{ H}_2 \text{ O} + \text{HCl} = 1,0052.$$

Man kann dann die Gleichung aufstellen

$$1,0052 : d = (600 + 1,23 \times 5) : (600 + 1,23 B).$$

Diese Gleichung nach B aufgelöst giebt:

$$B = 2,45 + 490,26 (d - 1) \quad (2)$$

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von B berechnet nach der Formel (1) und (2); in Formel (1) hat man $M = 1$; für Formel (2) ist für alle Lösungen derselbe Werth von M vorausgesetzt.

Tabelle XXV.

200 H ₂ O +	a	d	r beob- achtet	Werth von B nach		Ange- nommen für B
				Formel (1)	Formel (2)	
HCl	36,5	1,0052	17,7	4,99	4,99	5
HNO ₃	63	1,0094	29	7,05	7,06	7
NaCl	58,5	1,0118	16	8,20	8,24	8
KCl	74,5	1,0136	25	9,11	9,12	9
NaNO ₃ . . .	85	1,0160	27	10,30	10,30	10
KNO ₃	101	1,0173	38,3	10,93	10,93	11
KBr	119	1,0236	33	14,09	14,02	14
CaCl ₂	111	1,0253	19	14,90	14,85	15
NaJ	150	1,0318	34	18,16	18,04	18
KJ	166	1,0335	44	18,97	18,87	19
BaCl ₂	208	1,0502	26	27,10	27,06	27
BaN ₂ O ₆ . . .	261	1,0584	48	31,30	31,08	31
PbN ₂ O ₆ . . .	331	1,0771	49	40,65	40,25	41

Gestützt auf die Tabelle lassen sich folgende Betrachtungen anstellen:

Für HCl ist $B = 5$; $\text{H} = 1$, somit: $\text{Cl} = 4$.

Für HNO_3 ist $B = 7$, und bleibt nach Abzug von 4 für HO_3 , $\text{N} = 3$.

NaCl ist 8; $\text{Cl} = 4$, also $\text{Na} = 4$.

KCl ist 9; $\text{Cl} = 4$, also $\text{K} = 5$.

NaNO_3 ist 10; und ist dies $\text{Na} + \text{N} + 3\text{O}$.

In derselben Weise $\text{KNO}_3 = 11$; nämlich $\text{K} + \text{N} + 3\text{O}$.

KBr ist 14; $\text{K} = 5$, folglich $\text{Br} = 9$.

CaCl_2 ist 15; $\text{Cl}_2 = 8$, also $\text{Ca} = 7$.

NaJ 18, das ist für Na 4, J 14.

KJ 19; $\text{K} = 5$, $\text{J} = 14$.

BaCl_2 ist 27; $\text{Cl}_2 = 8$, $\text{Ba} = 19$.

$\text{BaN}_2\text{O}_6 = 31$; $\text{Ba} + 2\text{N} + 6\text{O}$.

PbN_2O_6 ist 41; N_2O_6 ist 12, somit bleibt für $\text{Pb} = 29$.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich augenscheinlich, dass M für alle diese Körper $= 1$ ist.

Die Werthe von B , auf die eine oder andere Weise bestimmt, nähern sich hinreichend ganzen Zahlen, um jeden Zweifel auszuschliessen.

Doch würden für einige Körper der Tabelle die Resultate eine noch bessere Uebereinstimmung zeigen, wenn der Werth von A , anstatt 200, grösser wäre, etwa 400; derartige Körper sind beispielsweise BaCl_2 , BaN_2O_6 und PbN_2O_6 ; die Dichten der Lösungen dürften im Allgemeinen nicht den Werth 1,03 überschreiten.

Die folgende Tabelle enthält 7 Beobachtungen von Gerlach.

Die Werthe von A , welche stets untereinander verschieden sind und Brüche darstellen, kommen darin nicht vor; die Beobachtungen sind bei 15° angestellt und stellen Lösungen von 5 Theilen Salz auf 95 Theile Wasser dar. Bezeichnet man die Zahl p mit 5, so kann man berechnen:

$$r = \frac{18A + a}{d} - 18A$$

nach der einfacheren Formel

$$r = a \left\{ \frac{20}{d} - 19 \right\},$$

da man $18A$ durch p , a und $(100 - p)$ ausdrücken kann.

Die Werthe in der Columnne r unter beobachtet sind nach der letzten Formel berechnet. In derselben Columnne finden sich unter r berechnet die Werthe von:

$$r = a + 18 M - 7,38 B$$

wo für M 1 genommen ist.

Diese Formel setzt $A = \infty$ voraus; in Folge dessen können die beobachteten und berechneten Werthe von r nicht vollkommen übereinstimmen. Weiter ist γ in der Formel zu 1,23 angenommen und ist dieser feststehende Werth etwas willkürlich; doch lassen die Uebereinstimmungen nicht allzuviel zu wünschen übrig. Columnne B (beobachtet) enthält die Resultate der Formel:

$$B = \frac{a + 18 - r \text{ (beob.)}}{7,38}.$$

Tabelle XXVI.

$p = 5$ $aq = 95$	a	Beob- achtete Dichte	Werth von r		B	
			beob.	berechnet	beob.	ange- nommen
Na Cl : . .	58,5	1,03624	17,55	17,46	7,98	8
K Cl . . .	74,5	1,03250	27,57	26,08	8,79	9
K N O ₃ . .	101	1,03207	38,13	37,82	10,94	11
Ca Cl ₂ . . .	111	1,04259	20,31	18,30	14,72	15
Ba Cl ₂ . .	208	1,04584	25,58	26,74	27,09	27
Mg Cl ₂ . .	95	1,04222	18,05	17,06	12,86	13
Sr Cl ₂ . . .	158	1,04533	20,86	21,02	21,01	21

Die fünf ersten Körper dieser Tabelle finden sich schon in Tabelle XXV. Im Allgemeinen sind die Lösungen der letzten Tabelle etwas concentrirter wie die von XXV; daher denn auch die Werthe für B etwas kleiner ausfallen.

Ausserdem enthält die Tabelle XXVI zwei neue Körper: MgCl₂, $B = 13$; Cl₂ = 8 und folglich Mg = 5, wie K; SrCl₂, $B = 21$, Cl₂ = 8 folglich Sr = 13.

Oft mussten Interpolationsformeln zur Bestimmung von B angewandt werden, wenn die Beobachtungen mit concentrirten Lösungen angestellt waren.

Dafür ein Beispiel:

Gerlach hat die Dichten der Lösungen von CaCl₂ bei

5, 10, 15 . . . Theile Salz auf 95, 90, 85 . . . Theile Wasser bestimmt.

Die Werthe von A sind also Brüche.

Verbindet man die correspondirenden Dichten bei $p = 5$ und $p' = 25$ durch die Formel:

$$d = 1 + \frac{\mu}{3(A + \lambda)},$$

wo μ für $B\gamma - 3M$ gesetzt ist und λ eine, durch den Versuch gegebene Constante bedeutet, so findet man

$$\mu \text{ (oder } B\gamma - 3M) = 15,42$$

$$\lambda = 3,4932.$$

Columnne d der Tabelle XXVII giebt die Werthe der Formel:

$$d = 1 + \frac{15,42}{3(A + 3,4932)}.$$

Tabelle XXVII.

p	A	Beobachtete Dichte	Dichte berechnet nach der Formel	Unterschied der beob. und berechneten Dichte	beobachtetes r
5	117,17	1,04259	1,04259	0,00000	20,310
10	55,50	1,08695	1,08711	0,00006	22,206
15	34,945	1,13360	1,13369	0,00009	23,788
20	24,667	1,18222	1,18249	0,00027	25,455
25	18,50	1,23365	1,23365	0,00000	26,907

Man sieht also, dass die Formel die Beobachtungen sehr gut wiedergiebt.

Durch Transformation der Formel für $\mu = B\gamma = 3M$ erhält man:

$$\mu = 3(A + \lambda)(d - 1)$$

$$p \quad \mu \text{ oder } (B\gamma - 3M) \quad (d - 1) \text{ beob.}$$

$$10 \quad 15,39 \quad 0,08695$$

$$15 \quad 15,41 \quad 0,13360$$

$$20 \quad 15,41 \quad 0,18222.$$

Aehnliche Formeln können vielfach mit begründetem Zutrauen über die Beobachtungen hinaus, nach denen sie berechnet wurden, gebraucht werden; wendet man sie auf die Beobachtun-

gen von Gerlach an, so erhält man zuweilen für die Formel und die Beobachtung Resultate, welche bis zur 4. Decimale übereinstimmen und kann man sich also dieser Formeln zur Bestimmung von B selbst bei concentrirten Lösungen bedienen.

Berechnet man nach der Formel die Dichte von $200 \text{ H}_2\text{O} + \text{Ca Cl}_2$, so ist

$$d = 1,02525.$$

Herr Thomsen hat direct beobachtet:

$$d = 1,0252.$$

Wenn $B\gamma - 3M = 15,42$ und $M = 1$ ist, so hat man:

$$B\gamma = 18,42; B = \frac{18,42}{1,23} = 14,97$$

$$\text{Cl}_2 = 8 \text{ und } \text{Ca} = 7; 8 + 7 = 15.$$

Die folgende Tabelle enthält Untersuchungen von Herrn Kremers über die Lösung von Ba J_2 ; hier sind mit p Theilen Salz 100 Theile Wasser verbunden; für a sind die folgenden Zahlen genommen:

$$\text{Ba} = 136,8$$

$$\text{J}_2 = \frac{253,06}{389,86}.$$

Die Dichten sind nach der Formel berechnet:

$$d = 1 + \frac{54,68}{3(A + 4,28)}.$$

Da $B\gamma - 3M = 54,68$ und $M = 1$ ist, so ist:

$$B\gamma = 57,68; B = \frac{57,68}{1,23} = 46,90$$

$$\text{J}_2 = 28 \text{ und } \text{Ba} = 19; 28 + 19 = 47.$$

Tabelle XXVIII.

p (Wasser 100)	A	Dichte		r beob.
		beob.	berechnet nach der Formel	
27,0	80,219	1,2157	1,2157	64,5
53,8	40,258	1,4099	1,4093	65,8
85,8	25,243	1,6186	1,6174	67,2
115,6	18,736	1,7953	1,7917	67,8
146,0	14,835	1,9535	1,9535	69,2

Die Formel

$$\mu = 3 (A + 4,28) (d - 1)$$

giebt:

p	$B\gamma - 3M$
53,8	54,77
85,8	54,79
115,6	54,91.

Mit Hülfe ähnlicher Interpolationsformeln kann man noch weitere Densitätszahlen bestimmen; ich gebe hier eine Zusammenstellung der bis jetzt gefundenen Werthe von B :

	B		B		B
C	1	Cl	4	Zn	11
H	1	Na	4	Sr	13
O	1	K	5	J	14
				Sn	14
S	2	Mg	5	Cd	15
Li	2	Ca	7	Ba	19
N	3	Br	9	Pb	29

Die Densitätszahlen einiger anderer Körper sind aus Mangel an genügenden Daten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet; es sind dies

Si = 3 oder 4 ?; P = 3 ?; As = 8 ?; Mn = 8 ?; Hg = 31 ?;
Fe = 9 ?; Cu = 11 ?; Sb = 14 ?; Cr = 4 ?;

Berechnet man die Formeln

$$d = 1 + \frac{\mu}{3(A + \lambda)}$$

nach den beobachteten Dichten, so begegnet man oft folgender Erscheinung:

Für ganz verschiedene Körper findet man manchmal fast identische Formeln; so erhält man nach den Beobachtungen von Herrn Kremers

	μ	λ
Sr J ₂	47,14	4,05
Pb N ₂ O ₆	47,32	3,97

Der Grund dafür ist einfach, die beiden Körper haben nämlich dieselbe Densitätszahl B :

$$\begin{aligned} \text{Sr J}_2 &= 13 + 28 = 41 \\ \text{Pb N}_2 \text{O}_6 &= 29 + 6 + 6 = 41. \end{aligned}$$

Bei Lösungen dieser Körper mit gleichen Werthen von $A(\text{H}_2\text{O})$ sind die Dichten gleich.

Nehmen wir Lösungen mit $200\text{H}_2\text{O}$ an; nach der obigen Formel berechnet man für

$200\text{H}_2\text{O} + \text{PbN}_2\text{O}_6$ berechnete Dichte 1,0773.

Hr. Thomsen hat direct 1,0771 beobachtet.

Für $200\text{H}_2\text{O} + \text{SrJ}_2$ giebt die Formel die Dichte 1,0770.

Dieselbe Erscheinung muss bei den folgenden Paaren oder Triaden auftreten.

Tabelle XXIX.

Körper	Bestand- theile	Gemein- schaftliche Densitätszahl
$\text{LiNO}_3 \dots$	$2 + 3 + 3$	8
$\text{NaCl} \dots$	$4 + 4$	8
$\text{HBr} \dots$	$1 + 9$	10
$\text{NaNO}_3 \dots$	$4 + 3 + 3$	10
$\text{LiBr} \dots$	$2 + 9$	11
$\text{KNO}_3 \dots$	$5 + 3 + 3$	11
$\text{NaBr} \dots$	$4 + 9$	13
$\text{MgCl}_2 \dots$	$5 + 8$	13
$\text{HJ} \dots$	$1 + 14$	15
$\text{CaCl}_2 \dots$	$7 + 8$	15
$\text{KJ} \dots$	$5 + 14$	19
$\text{CaN}_2\text{O}_6 \dots$	$7 + 6 + 6$	19
$\text{ZnCl}_2 \dots$	$11 + 8$	19
$\text{CdCl}_2 \dots$	$15 + 8$	23
$\text{MgBr}_2 \dots$	$5 + 18$	23
$\text{ZnN}_2\text{O}_6 \dots$	$11 + 6 + 6$	23
$\text{CaBr}_2 \dots$	$7 + 18$	25
$\text{SrN}_2\text{O}_6 \dots$	$13 + 6 + 6$	25
$\text{BaCl}_2 \dots$	$19 + 8$	27
$\text{CdN}_2\text{O}_6 \dots$	$15 + 6 + 6$	27

Körper.	Bestand- theile.	Gemein- schaftliche Densitätszahl
Ba N ₂ O ₆ . .	19 + 6 + 6	31
Sr Br ₂ . . .	13 + 18	31
Cd Br ₂ . . .	15 + 18	33
Mg J ₂ . . .	5 + 28	33

Tabelle XXV enthält die Werthe von B für die dreizehn Lösungen der Körper $R X_1$ und $R X_2$ von Hrn. Thomsen und zwar berechnet nach 2 verschiedenen Formeln, von denen jede ungefähr dieselben Resultate giebt.

Anfänglich hätte man übrigens glauben können, dass die Werthe von B auch noch in anderer Weise zu erhalten sind.

Die Formel:

$$d = 1 + \frac{B\gamma - 3M}{3(A + M)}$$

kann in die Gestalt gebracht werden:

$$B\gamma = 3M + 3(A + M)(d - 1).$$

Für die von Hrn. Thomsen beobachteten Lösungen hat man

$$A = 200; M = 1$$

und in Folge dessen

$$B = \frac{3 + 603(d - 1)}{1,23}.$$

Vergleicht man indessen diese Formel und

$$B = 2,45 + 490,26(d - 1)$$

so bemerkt man die Identität dieser beiden.

Die Werthe von B für die anorganischen Elemente sind (bis jetzt) in der Wissenschaft unbekannte Grössen. Für die Körper $C_p H_q O_r$ hat man

$$B = p + q + r.$$

Die folgende Tabelle enthält Beobachtungen von H. Magnac über Zuckerlösung $C_{12} H_{22} O_{11}$; die Dichten sind bezogen auf 0° , M ist $= 11$; $3M = 33$.

Tabelle XXX.

A	Beobachtete Dichte	$B\gamma = 33 +$ $3(A+11)(d-1)$	γ	r
25	1,19953	54,55	1,212	210,2
50	1,12016	54,99	1,222	208,7
100	1,06698	55,30	1,229	207,5
200	1,03534	55,37	1,230	207,4
400	1,01822	55,47	1,233	207,0

Die Werthe für r nach den Beobachtungen von H. Marignac sind kleiner, wie die nach den Beobachtungen von Gerlach; es rührt dies daher, dass die Zuckerlösungen sich in anderer Weise als das reine Wasser ausdehnen.

Die Beobachtungen von Gerlach haben nachgewiesen, dass r in

$$r = v - 18 A$$

sich für Zucker einem bestimmten Grenzwert h nähert, wenn A sehr gross ist. Man kann leicht nachweisen, dass dasselbe für alle beliebigen Lösungen der Fall sein muss. Es ist nämlich constatirt worden, dass die Dichten einer Lösung mit grosser Genauigkeit durch die folgende, theilweise rationelle und theilweise empirische Formel dargestellt werden können.

$$d = 1 + \frac{\mu}{3(A + \lambda)}$$

und daraus

$$\mu = 3(A + \lambda)(d - 1).$$

Für $A = \infty$, wird diese Formel

$$\mu = 3 A (d - 1).$$

Andererseits hat man

$$r = \frac{18 A + a}{d} - 18 A.$$

Diese Formel kann man ändern in:

$$r = \frac{a}{d} - 18 A \frac{d-1}{d}.$$

Für $A = \infty$, ist $d = 1$; demungeachtet kann man setzen:

$$18 A (d - 1) = 6 \mu.$$

Folglich ist:

$$r = a - 6\mu.$$

Für die Verbindungen $C_p H_q O_r$ hat man:

$$n = B\gamma - 3M,$$

also für diese Körper:

$$r = a + 18M - 6B\gamma.$$

Nimmt man an, dass andere Elemente als C, H und O Densitätszahlen B haben, welche die Einheit überschreiten, so wird man die Formel

$$r = a + 18M - 6B\gamma$$

auch für die sogenannten unorganischen Körper zulassen können.

Neuntes Kapitel.

Anscheinende Widersprüche gegen das neue Gesetz.

Berechnet man den Werth von x für jeden Körper nach der Formel:

$$x = \left(\frac{n (273 + s)}{27,8 a} \right)^2$$

so erhält man im Allgemeinen eine ganze Zahl. Indessen ist dies nicht mehr der Fall bei Körpern, für welche die Gesetze von Avogadro, Gay-Lussac und Mariotte ihre Gültigkeit verlieren. Beispielsweise die Kohlensäure siedet bei $-78,3^\circ$ (Regnault) und hiernach wird:

$$x = \left(\frac{3 (273 - 78,3)}{27,8 \times 44} \right)^2 = 0,53.$$

Die Kohlensäure, CO_2 , ist ein erster Körper; würde sie einer regelmässigen Reihe angehören, so wäre $x = m = 1$ und für den Siedepunkt hätte man $+134,7$; d. h. wir hätten alsdann eine Flüssigkeit und nicht ein Gas.

Vielfach ist für einen ersten Körper x nicht $= 1$, aber im Allgemeinen ist x grösser als 1; so ist z. B. für Wasser (H_2O) x nicht $= 1$, sondern $= 5$.

Wenn demnach x viel kleiner ist, als 1, wie bei CO_2 , so muss man dies als eine ganz neue Erscheinung ansehen, doch hat man es hier keineswegs mit einem Ausnahmefall zu thun; man findet denselben noch bei vielen anderen Körpern wie CO , O_2 , CS_2 , SO_2 u. a.

Setzen wir für alle diese Körper $x = 1$ und berechnen für diesen Fall ihre Siedepunkte, vergleichen wir dann die so be-

rechneten Siedepunkte mit den beobachteten, so wird man sehr grosse Unterschiede wahrnehmen; die berechneten Siedepunkte liegen weit höher, was darauf hinweist, dass der beobachtete Werth von x nicht $= 1$ ist, sondern zwischen 0 und 1 liegt. Die folgende Tabelle zeigt diese Unterschiede.

Tabelle XXXI.

	α	n	Beobachteter Siedepunkt	Berechneter Siedepunkt für $x = 1$.
CO . . .	28	2	— ?	+ 116,2
CO ₂ . . .	44	3	— 78,2	+ 134,7
CS ₂ . . .	76	5	+ 46,2	+ 149,6
O ₂ . . .	32	2	— ?	+ 171,8
SO ₂ . . .	64	4	— 10,1	+ 171,8

Aus dieser Tabelle folgt, dass die Verbindungen CO, CO₂, O₂ und SO₂ Flüssigkeiten mit hohen Siedepunkten anstatt Gase wären für $x = 1$. Alle genannten Körper zeigen bekannte Anomalien in Bezug auf die Gesetze von Avogadro, Gay-Lussac und Mariotte, aber auch in Bezug auf das neue Gesetz.

Sehen wir einmal von den genannten Körpern ab und betrachten wir die Eigenschaften der Essigsäure, C₂H₄O₂, deren anormale Dampfdichte hinreichend bekannt ist; man könnte voraussehen, dass dieser Körper ein anormales Verhalten nicht nur in Bezug auf das Avogadro'sche Gesetz, sondern auch in Bezug auf das neue Gesetz zeigen würde.

Dies ist in der That so und die diesen Fall begleitenden Umstände sind derart, dass man sie nothwendig mit Musse eingehend erwägen muss, weil es den Anschein hat, als könnte aus ihrer Untersuchung eine Art von Erklärung entspringen, welche vielleicht auf alle Anomalien in Bezug auf die vier Gesetze (von Avogadro, Gay-Lussac und Mariotte und auf das neue Gesetz) Licht wirft.

Zunächst wird es hier jedoch gut sein an einige allbekannte Thatsachen zu erinnern, welche nur bestimmten Körpern und

nicht allen im Allgemeinen zukommen, und welche daher als aussergewöhnliche erscheinen können; z. B. die Eigenthümlichkeit einer bekannten Säure, welche zwei Krystallarten liefert, die man mit *A* und *B* bezeichnen kann.

Die Krystalle *A* drehen im gelösten Zustand die Polarisationsebene nach rechts, die Krystalle *B* nach links; bei einer Mischung beider Lösungen werden die entgegengesetzten Eigenschaften von *A* und *B* neutralisirt und die Mischung verhält sich ganz inactiv. Es folgt daraus, dass Verbindungen $C_p H_q O_r$ mit genau festgestellter empirischer Formel existiren, welche gleichwohl nicht ein homogenes Ganze bilden; man kann sie ansehen als eine Mischung zweier Körper oder isomerer Moleküle (oder allotroper) *A* und *B*, mit resp. verschiedenen physikalischen Eigenschaften; in gewissen Fällen lassen sich *A* und *B* gesondert darstellen und kann man dann die besonderen Eigenthümlichkeiten eines jeden bestimmen.

Derartige Fälle, in welchen Mischungen von *A* und *B* existiren, scheinen ziemlich häufig zu sein; ein anderes Beispiel dafür ist das folgende.

Viele Körper mit allotropen Molekülen *A* und *B* haben die Eigenthümlichkeit, dass *A* bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und nur bei höherer Temperatur schmilzt, *B* dagegen ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, während die Siedepunkte oft nur wenig verschieden sind. In diesem Falle kann man noch *A* und *B* gesondert erhalten.

Wahrscheinlich lassen sich die Anomalien in Bezug auf das Gesetz von Avogadro und die drei anderen Gesetze dadurch erklären, dass man für die anormalen Körper allotrope Moleküle *A* und *B* annimmt, deren Siedepunkte, sobald man dieselben für *A* und *B* im isolirten Zustand beobachten könnte, sehr von einander abweichen.

Unter der Bezeichnung Mischung muss man im Allgemeinen eine Art von physikalischer oder chemischer Verbindung verstehen, deren wirkliche Natur noch unbekannt ist. Schon lange hat man die allotropen Moleküle bei gewissen Körpern erkannt und bei der Erklärung der anormalen Dampfdichte von Schwefel und Essigsäure davon Gebrauch gemacht; es ist dies also keineswegs eine neue Hypothese, nur scheint man sie noth-

wendig auf eine grössere Anzahl von Körpern erstrecken zu müssen und zwar mit gewissen Modifikationen, z. B.:

1) Man kann annehmen, die Mischung von A und B besteht bei allen Temperaturen; indessen ist bei besonderen Bedingungen etwa bei hohen Temperaturen die Möglichkeit vorhanden, dass sich die Mischung $A + B$ so verhält, als wenn ein einziger Körper A oder B , oder besser ein homogenes Ganze vorhanden wäre.

2) Da die allotropen Moleküle, A und B , verschiedenartige physikalische Eigenschaften haben und daher mit verschiedenartigen Körpern verglichen werden können, so wird man dieselben in bestimmten Fällen vielleicht isolirt darstellen können; bis jetzt nahm man zwar die Existenz zweier Moleküle an, aber man dachte nicht daran, sie durch Zuerkennung verschiedenartiger physikalischer Eigenschaften von einander zu unterscheiden. Man dachte sie sich gewissermassen als isotrop.

Kehren wir nunmehr zur Essigsäure zurück, so wird man sich erinnern, dass im sechsten Kapitel Beispiele homologer Reihen, für deren Körper $x = m + y$ ist, zusammengestellt wurden, wo y denselben Werth (1, 2, 3 u. s. w.) für alle Körper derselben homologen Reihe hatte; so findet man für die Aldehyde und Acetone $C_n H_{2n} O$, $x = m + 1$ und für die Aethylalkohole $C_n H_{2n+2} O$, $x = m + 3$. Die folgende Tabelle giebt die hierauf bezüglichen Daten bei den fetten Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

Tabelle XXXII.

	C	H	O	α	n	Beobachteter Siedepunkt	Werth von x
Ameisensäure . .	1	2	2	46	5	98,5	2,1
Essigsäure . . .	2	4	2	60	8	116,9	3,50
Propionsäure . .	3	6	2	74	11	141,6	4,9
Buttersäure . . .	4	8	2	88	14	155,5	6,0
Valeriansäure . .	5	10	2	102	17	174	7,1

Für die Ameisensäure, $C_1 H_2 O_2$, findet man $x = 2$, also $m + 1$.

Für die Propionsäure, $C_3 H_6 O_2$, ist $x = 5$.

Für die dazwischenliegende Essigsäure könnte man also $x = 3$ oder $= 4$ erwarten.

Doch erhält man weder den einen noch den andern Werth, sondern einen (genau) dazwischenliegenden von 3,50.

Hätte man für x in der That 3 oder 4 gefunden, so würde immerhin damit eine Anomalie constatirt gewesen sein, weil es nur für 3 und für 4 eine einzige Säure gegeben hätte; man kann also den Schluss ziehen, dass die Reihe selbst anormal ist und geht dies auch aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle XXXIII.

	C	H	O	α	n	Beobachtetes s	Werth von x
Valeriansäure . .	5	10	2	102	17	174	7,1
Capronsäure . .	6	12	2	116	20	205	8,8

Hier springen die Werthe von x von 7 auf 9 ohne einen dazwischenliegenden Werth 8.

Die folgende Tabelle giebt die beobachteten und berechneten Siedepunkte für die ganze Reihe.

Tabelle XXXIV.

	C	H	O	n	s beobachtet	s berechnet	x
Ameisensäure . .	1	2	2	5	98,5	88,7	2
Essigsäure . . .	2	4	2	8	116,9	88,2	3
„ . . .	2	4	2	8		144,0	4
Propionsäure . .	3	6	2	11	141,6	145,2	5
Buttersäure . .	4	8	2	14	155,5	155,1	6
Valeriansäure . .	5	10	2	17	174	168,3	7
Capronsäure . .	6	12	2	20	205	210,3	9
Heptylsäure . .	7	14	2	23	223,5	223,9	10
Octylsäure . . .	8	16	2	26	237	237,7	11
Nonylsäure . .	9	18	2	29	260	251,7	12

Nach dieser Tabelle würde für $x = 3$ die Essigsäure bei $88,2^{\circ}$ und für $x = 4$ bei $144,0^{\circ}$ sieden; der beobachtete Siedepunkt 116,9 (Kopp) entspricht $x = 3,50$.

Somit kann man als sehr wahrscheinlich annehmen, dass diese Säure kein homogener Körper ist, sondern aus einer Mischung von 2 allotropen Molekülen besteht, von denen jedes = $C_2H_4O_2$ ist und von denen das eine *A* für sich bei $88,2^\circ$, das andere *B* für sich bei $144,0^\circ$ sieden würde; x würde für *A* den Werth 3, für *B* den Werth 4 annehmen.

Es dürfte nicht unmöglich sein, dass man eines Tages die Körper *A* und *B* isolirt erhält; indessen kann man jetzt schon nachweisen, dass unter den Substitutionsproducten des Chlors und Broms bald nur *A*, bald nur *B*, zuweilen auch *A* + *B* vorkommt, gerade wie in der Originalsäure $C_2H_4O_2$. Dabei wird man sich in's Gedächtniss zurückrufen müssen, dass im siebenten Kapitel der Nachweis geliefert worden ist, wie die Substitutionsproducte im Allgemeinen dieselben Werthe von x besitzen, wie die ursprünglichen Körper.

Die folgende Tabelle enthält vier Substitutionsproducte der Säure $C_2H_4O_2$.

Tabelle XXXV.

C	H	Cl	Br	O	α	n	x	Siedepunkt	
								beob.	berechnet
2	1	3		2	163,5	17	3	195—200	190,1
2	3		1	2	139	16	4	200—216	208,9
2	2		2	2	218	24	4	232—234	232,1
2	2	1	1	2	173,5	19	3,50	201	201,9

Die Siedepunkte der Tabelle sind dem Wörterbuche von v. Fehling 1878 Band 2 entnommen.

Die wasserfreie Essigsäure, $C_4H_6O_3$, zeigt dieselbe Anomalie wie das Hydrat; die Anhydride der Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ scheinen eine regelmässige Reihe zu bilden; aber die wasserfreie Essigsäure bildet, gerade wie Essigsäure $C_2H_4O_2$ selbst eine Ausnahme, wie dies aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle XXXVI.

	C	H	O	α	n	x	Siedepunkte	
							beobachtet	berechnet
Ameisensäure	2	2	3	74	7	1	?	+ 20,9
Essigsäure .	—	—	—	—	—	3	—	104,8
	4	6	3	102	13	$3\frac{1}{2}$	137,8	—
	—	—	—	—	—	4	—	163,3
Propionsäure	6	10	3	130	19	5	165	152,2
Buttersäure .	8	14	3	158	25	7	190	191,9
Valeriansäure	10	18	3	186	31	9	215	227,4

Für s beobachtet bei Essigsäure giebt Kopp 137,8; x ist = 3,54.

Der oxalsaure Methyläther $C_4H_6O_4$ zeigt dieselbe Anomalie; seine Formel ist derjenigen, der wasserfreien Essigsäure $C_4H_6O_3$ sehr ähnlich (beide sind Isoformeln); auch stehen die Flüssigkeitsdichten d_s , d'_s in dem Verhältniss $n: n'$ wie dies aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle XXXVII.

	C	H	O	α	v_s nach Kopp	d_s	n	Verhältniss der Dichten
Wasserfr. Essigs.	4	6	3	102	109,9	0,9281	13	13,—
Oxals. Methyl .	4	6	4	118	116,3	1,0146	14	14,18

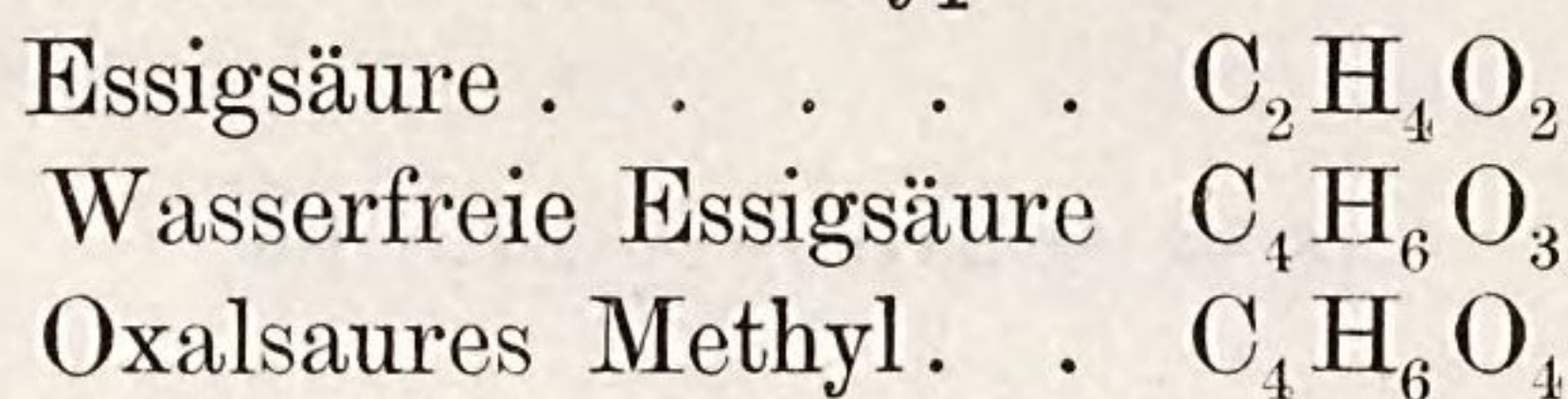
Man erhält für x :

	s beob.	x
$C_4H_6O_3$	138	3,55
$C_4H_6O_4$	162	3,45.

Es ist dies noch ein frappirendes Beispiel, welches nachweist, dass Körper mit Isoformeln gleiche Eigenschaften haben.

Vielleicht findet man später noch andere Körper mit Formeln, welche denen dieser beiden Körper als Isoformeln gegenüber stehen.

Man kann somit dieselbe Hypothese auf die drei Körper



anwenden und denselben zwei allotrope Moleküle *A* und *B* zuschreiben, von denen jedes für sich $x = 3$ und $x = 4$ haben würde.

Die folgende Tabelle giebt die Siedepunkte an, welche diese Körper im isolirten Zustande von *A* und *B* haben würden.

Tabelle XXXVIII.

	C	H	O	<i>a</i>	<i>n</i>	<i>x</i>	Siedepunkte	
							berechnet	beobachtet
Essigsäurehydrat	2	4	2	60	8	3,—	88,7	—
	—	—	—	—	—	3,50	—	116,9
	—	—	—	—	—	4,—	144,0	—
Essigs. Anhydrid	4	6	3	102	13	3,—	104,8	—
	—	—	—	—	—	3,55	—	138
	—	—	—	—	—	4,—	163,3	—
Oxals. Methyl	4	6	4	118	14	3,—	132,9	—
	—	—	—	—	—	3,45	—	162
	—	—	—	—	—	4,—	195,7	—

Diese drei Körper zeigen noch eine Anomalie anderer Art, welche derselben Ursache zugeschrieben werden kann; sie besteht in Folgendem:

Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, während die höheren Homologen bei 0° und noch darunter flüssig sind.

Unter den zahlreichen Anomalien der Essigsäure $C_2H_4O_2$ darf man das Dichtenmaximum, welches ihre wässrige Lösung zeigt, nicht vergessen.

Kehrt man nunmehr zur Kohlensäure, CO_2 , und zu den anderen Körpern der Tabelle XXXI zurück, so scheinen alle diese Körper sich in derselben Lage zu befinden. Man kann annehmen, dass x stets eine ganze Zahl ist und nicht negativ wird.

Jedoch der Umstand, dass x zwischen 0 und +1 für die Kohlensäure und die anderen Körper der Tabelle XXXI liegt,

deutet wahrscheinlich darauf hin, dass $x = 0$ werden kann. Die Formel:

$$s = -273 + \frac{a}{n} 27,8 \sqrt{x}$$

würde in diesem Falle

$$s = -273$$

geben.

Diese Formel würde für ein Gas gelten, welches überhaupt nicht verflüssigt werden kann und welches jedenfalls den Gesetzen von Avogadro, Gay-Lussac und Mariotte gehorcht, mit einem Wort für ein vollkommenes Gas.

Vollkommene Gase existiren in der Natur nicht, aber dies schliesst die Möglichkeit nicht aus, dass dieselben eines Tages durch die Wissenschaft geschaffen werden können.

Es ist also wahrscheinlich, dass die Anomalien in Bezug auf das Gesetz von Avogadro und die drei anderen Gesetze, wie sie die Kohlensäure und die anderen Körper der Tabelle XXXI zeigen, sich durch die folgende Hypothese erklären lassen.

Die Kohlensäure CO_2 ist eine Mischung von zwei allotropen Atomen (oder Molekülen) A und B , jedes gleich CO_2 , von denen A ein vollkommenes Gas ist mit $x = 0$ und von denen B bei $134,7^\circ$, wenn es allein vorhanden wäre, siedend würde mit $x = +1$.

Die anderen Körper der Tabelle XXXI würden in derselben Beziehung stehen (der Siedepunkt für $x = 1$ hängt für jeden Körper von a/n ab).

Aus Tabelle XXXI folgt, dass die Kohlensäure CO_2 und der Sauerstoff O_2 bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein und bei höherer Temperatur siedend würden, wenn für diese Körper, als erste Körper, $x = 1$ angenommen würde, während sie doch in der That Gase sind, welche zur Verflüssigung einer bedeutenden Abkühlung bedürfen.

Aber für die Metalle, Metalloxyde und die Salze, welche Körper an und für sich als erste Körper betrachtet werden können, ist gerade das Entgegengesetzte der Fall.

Wäre für diese $x = 1$, so würden sie Gase sein müssen, während sie in der That feste, zuweilen unschmelzbare Körper sind, welche erst bei sehr hohen Temperaturen siedend.

Die folgende Tabelle giebt die Siedepunkte einiger dieser

Körper, für den (unmöglichen) Fall, dass die Siedepunkte nach der folgenden Formel berechnet werden können.

$$s = -273 + \frac{a}{n} 27,8 \sqrt{1}.$$

Tabelle XXXIX.

	a	n	Berechnete Siedepunkte wenn $x = +1$.
NaCl	58,5	8	— 69,7
BaCl ₂	208	27	— 58,8
PbN ₂ O ₆	331	41	— 48,6
Sn	118	14	— 38,7
SnO ₂	150	16	— 12,4
H ₂ O	18	3	—106,2

Man sieht, dass der Siedepunkt von dem Bruche a/n abhängt; ist a/n grösser als 9,82 (was selten vorkommt), so überschreitet dann erst der berechnete Siedepunkt 0°.

Die Erklärung dieser neuen Art von Anomalien scheint grosse Schwierigkeiten zu bieten.

Hr. Louis Henry, Professor in Löwen, welcher seinerseits Betrachtungen und Untersuchungen über die Molekularchemie darstellt, kommt von ganz anderen Principien aus, als die in diesen Blättern entwickelten, zu demselben Schluss; er sagt:

„Que les oxydes SiO₂, TiO₂ et SnO₂ devraient être des corps éminemment volatils.“

Ich gebe hier einige Bemerkungen aus seiner Brochure wieder (*Études de Chimie moléculaire*, Bruxelles, F. Hayez, 1879).

Pag. 16. „Les tétrachlorures de silicium, de titane et d'étain, SiCl₄; TiCl₄ et SnCl₄ ont respectivement pour points d'ébullition 58°, 136° et 115; il me paraît donc tout-à-fait légitime d'admettre que les oxydes, SiO₂, TiO₂ et SnO₂ devraient être des corps éminemment volatils.“

Page 17. „On sait combien est profonde la discordance, qui existe sous ce rapport, entre la théorie et les faits et jusqu'à quel point extrême, sont démenties ces prévisions si légitimes; en fait

d'oxydes, au lieu de corps naturellement gazeux ou éminemment volatils, nous avons à faire à des solides, généralement d'une fixité absolue et fréquemment même infusibles.

Il est naturel de se demander, quelle est la raison d'être, quelle est l'explication d'un fait aussi étrange par sa nature et aussi important par sa généralité.

Je dois déclarer dès-à-présent, que, quelque étrange qu'il paraisse dès l'abord, je regarde ce fait ni comme anormal ni même comme exceptionnel. A mon sens les anomalies et les exceptions n'ont, comme telles et à ce titre aucune existence réelle; elles ne reposent, ainsi que je l'ai dit plus haut, que sur l'ignorance, dans laquelle nous nous trouvons de certaines circonstances ou rapports, déterminant“

Von den Metalloxyden bildet das Wasser, H_2O , eines der weniger excentrischen Beispiele; sein Siedepunkt, 100° , entspricht genau einem Werthe von $x = 5$.

Für die Metalle, Metalloxyde im Allgemeinen werden die Zahlen x beträchtliche Werthe, 20, 80, 100 annehmen können.

Gerade so ist es mit Kohlenstoff. Eine gründliche Untersuchung ähnlicher Thatsachen wird wahrscheinlich zur Erklärung dieser scheinbaren Anomalie und noch vieler anderer führen.

In diesem Kapitel ist nur eine Art von Anomalien, welche sich alle auf befremdlich erscheinende Werthe von x beziehen, behandelt worden; nämlich auf die anormalen Dampfdichten. Indessen existiren für das neue Gesetz noch Anomalien anderer Art

1) in Bezug auf die Flüssigkeitsdichten d_s , d'_s gewisser Körpergruppen;

2) in Bezug auf die Dichten gewisser Lösungen und die Werthe von M für dieselben.

Beispielsweise stehen die Eigenthümlichkeiten der Lösungen von $AmCl$, $AmBr$, und AmJ in einem offenbaren Zusammenhange mit den anormalen Dampfdichten dieser Körper.

Indessen würde es verfrüht sein diese Art von Anomalien hier behandeln zu wollen.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Wissenschaftliche Abhandlungen

von

H. Helmholtz.

Erster Band.

gr. 8. VIII u. 944 Seiten mit 3 lith. Tafeln u. Portrait. 1882.

Preis *M* 20.—

Wiederabdruck in verschiedenen Zeitschriften und kleineren selbstständigen Schriften veröffentlichter Arbeiten. — Der I. Band enthält die Abhandlungen: Zur Lehre von der Energie — Hydrodynamik — Schallbewegung — Elektrodynamik — Galvanismus.

Spezielles Inhaltsverzeichniss wird auf Wunsch gratis übersandt.

Der II. Band soll im Jahre 1883 vollendet sein und wird die Abhandlungen optischen und physiologischen Inhalts bringen.

Gesammelte Abhandlungen

von

G. Kirchhoff.

gr. 8. VIII u. 648 Seiten mit 2 lith. Tafeln u. Portrait. 1882.

Preis *M* 15.—

Wiederabdruck in verschiedenen Zeitschriften und kleineren selbstständigen Schriften veröffentlichter Arbeiten.

Spezielles Inhaltsverzeichniss wird auf Wunsch gratis übersandt.

Van der Waals,

Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.

Uebersetzt und mit Zusätzen versehen

von

Fr. Roth.

176 Seiten. 8. Mit 2 Tafeln. 1881. Preis *M* 4.—

Diese unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitete Uebersetzung enthält auch die seit dem Erscheinen der Originalausgabe (Leiden 1873) vom Autor durch die königl. niederl. Akad. d. W. veröffentlichten Nachträge (1880), ausserdem sind die einschlägigen Arbeiten anderer Autoren berücksichtigt.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Durch die Uebersetzung des obigen Werks hat Herr Roth den deutschen Physikern gewiss einen Dienst erwiesen. Das Buch enthält eine Fülle von anregenden Gedanken, die zu weiterer Ausführung Anlass geben werden. — Verf. ist bemüht das Nichtvorhandensein eines prinzipiellen Unterschieds zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustand nachzuweisen . . . **Allg. Deutsche Lit.-Zeitg.** 1881. Nr. 5. (Ref. Neesen.)

Eine weitere ausführliche Besprechung im „Naturforscher“ 1882. Nr. 6.

Thermochemische Untersuchungen

von

Julius Thomsen,

Dr. phil. et med., Professor der Chemie an der Universität zu Kopenhagen.

Erster Band.

Neutralisation und verwandte Phänomene.

Mit drei Tafeln.

8°. XII u. 449 Seiten. 1882.

Seit vielen Jahren mit thermochemischen Untersuchungen beschäftigt, hat der Verf. abgeschlossene Abschnitte derselben theils in den Annalen der Physik, theils im Journal für praktische Chemie veröffentlicht. — Diese schon publicirten, sowie eine Reihe nicht veröffentlichter, und für Zeitschriften zu umfangreicher Untersuchungen sind nun in vorliegendem zu einem Ganzen vereinigt und dadurch leichter zugänglich gemacht.

Das Werk wird in 4 Bände eingetheilt sein, davon

Band 1: die Neutralisation,

„ 2: die Metalloide,

„ 3: die Metalle,

„ 4: die organischen Verbindungen

behandelt.

Der erste Band enthält demnach die Untersuchungen über die Neutralisation und die mit derselben verwandten Erscheinungen, wie die der einfachen, der doppelten und der partiellen Zersetzungen. Demselben sind die Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen und über den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung als vorbereitende Untersuchungen vorangestellt. Der Inhalt der verschiedenen Abschnitte dieses Bandes ist wesentlich derselbe wie derjenige der entsprechenden Abhandlungen, nur sind dieselben an vielen Orten mit neuen Versuchen ergänzt, und einige vorher nicht gedruckte Arbeiten, wie diejenige über den Einfluss der Temperatur, hinzugefügt. Der erste Band umfasst gegen 1100 calorimetrische Versuche, und etwa 600 chemische Reactionen sind Gegenstand der Untersuchung. Die numerischen Resultate sind für jeden Hauptabschnitt tabellarisch zusammengestellt, um die Benutzung derselben zu erleichtern.

- Clausius, R.**, Die Potentialfunction und das Potential. Ein Beitrag zur mathematischen Physik. 3. Auflage. gr. 8°. X, 178 Seiten. *M* 4.—
- Donadt, Alfr.**, Das mathematische Raumproblem und die geometrischen Axiome. 8°. 68 Seiten. 1881. *M* 1.60.
- Drechsel, Edm.**, Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen. kl. 8°. 94 Seiten. 1874. *M* 1.50.
- Fleischer, Emil**, Kurzgefasstes Lehrbuch der Massanalyse nebst Anleitung zu den geeignetsten Trennungsmethoden für massanalytische Bestimmungen und zur quantitativen Untersuchung technisch wichtiger Stoffe. 8°. X, 170 Seiten mit eingedruckten Holzschnitten. 1867. *M* 2.80.
- Die Titrimethode als selbständige quantitative Analyse. 2. umgearb. Auflage. gr. 8°. XVI, 352 Seiten mit eingedruckten Holzschnitten. 1876. *M* 7.50.
- Gottschalk, Friedr.**, Ueber die Nachweisbarkeit des Kohlenoxydes in sehr kleinen Mengen und einige Bemerkungen zu der sogenannten Luftheizungsfrage. 8°. 62 Seiten. 1877. *M* 1.50.
- Hamilton, W. Rowan**, Elemente der Quaternionen. Deutsch von Paul Glan. Ersten Bandes I. Theil. Seite 1—132. gr. 8°. Mit Figuren. 1881. *M* 4.—
- Ersten Bandes II. Theil. Seite 133—411. 1882. *M* 8.—
- Kohlmann, R. u. Frerichs, F.**, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse. 212 Seiten. Lex.-8°. 1882. broch. *M* 3.—. geb. *M* 4.—
- Melde, Fr.**, Die Lehre von den Schwingungscurven nach fremden und eigenen Untersuchungen. gr. 8°. 228 Seiten. Mit Atlas von 11 lith. Tafeln in gr. 4°. 1864. *M* 8.—
- Noth, H.**, Die Arithmetik der Lage. Ein neues Hilfsmittel zur analytischen Behandlung der Raumlehre. Mit Berücksichtigung ebener geometrischer Gebilde erster und zweiter Ordnung. gr. 8°. 90 Seiten. Mit Figuren. 1881. *M* 2.40.
- Plattner, C. F.**, Die Probirkunst mit dem Löthrohre oder vollständige Anleitung zur qualitativen u. quantitativen Löthrohr-Untersuchungen, 5. Aufl. neu bearbeitet von Th. Richter. Mit 93 eingedruckten Holzschnitten. 8°. XIV, 664 Seiten. eingedruckten Figuren. 1878. *M* 12.—
- Poggendorff, J. C.**, Geschichte der Physik. Vorlesungen gehalten an der Universität zu Berlin. 8°. 937 Seiten mit 40 1879. *M* 16.80.
- Rühlmann, R.**, Die barometrischen Höhenmessungen u. ihre Bedeutung für die Physik der Atmosphäre. 8°. 133 Seiten. Mit 6 lith. Tafeln. 1870. *M* 4.—

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

ANNALEN
der
Physik und Chemie.
Neue Folge.

Unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und
insbesondere des Herrn Prof. H. Helmholtz
herausgegeben von
Prof. G. Wiedemann.

Jährlich 3 Bände in 12 Heften. 8. Mit Tafeln. *M* 31.—

Einzelne Bände und Quartale werden nicht abgegeben.

Band 1—76, redigirt von **Gilbert**, 1799—1824.

„ 77—236, „ „ **Poggendorff**, 1825—1876.

Von 237 an „ „ **Wiedemann**, seit 1877.

Beiblätter
zu den
Annalen der Physik und Chemie.
Herausgegeben von
G. und E. Wiedemann.
Seit 1877.

Jährlich ein Band von 12 Heften. 8. *M* 16.—

Referate über die gesammte in- und ausländische physikalische
Literatur enthaltend.

Journal für praktische Chemie.
Neue Folge (seit 1870).

Herausgegeben von

H. Kolbe und (seit 1879) **E. v. Meyer.**

Jährlich 2 Bände in 22 Heften. Preis *M* 22.—

Band 1—108, herausgegeben von **O. L. Erdmann**, Schweigger-
Seidel, **Marchand** und **Werther**, 1834—1869.

Vorher ging:

Journal für technische und ökonomische Chemie,
herausgegeben von **O. L. Erdmann**. 18 Bände. 1828—33.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.

Groshans, J. A.

Ein neues Gesetz analog dem Gesetz von Avogadro von J. A. Groshans
Deutsch von F. Roth

Leipzig 1882

Chem. 125 o

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11581892-6